ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1861.

Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue de Seine-Saint-Germain, 10,
près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT,

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LXI.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1861.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DE LA

MÉTALLURGIE DU PLATINE

ET DES

MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT,

PAR MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET H. DEBRAY.

Nous avons exposé, dans le LVIe volume de ces *Annales*, un projet de métallurgie nouvelle du platine fondée sur l'emploi des moyens de la voie sèche : notre travail était fini et publié, lorsque le Gouvernement russe, par l'intermédiaire de M. Jacobi, conseiller d'État et membre de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg, nous proposa d'étudier, sur une échelle relativement assez grande, toute la partie pratique de la question que le manque de matériaux nous avait obligés de négliger momentanément. Nous avons accepté cette mission avec empressement, en nous imposant à nous-mêmes la condition de diriger nos travaux de telle manière qu'ils pussent être adaptés le plus complétement possible aux besoins du Gouvernement russe. La Monnaie de Russie reçoit en effet chaque année des quantités de minerai de platine de l'Oural assez variables, qu'elle traite elle-même par un procédé qui sera bientôt

décrit et qu'elle livre en ce moment au commerce sous forme de lingots.

Autrefois ce platine était converti en monnaie; mais celle-ci a été retirée de la circulation pour des raisons qu'il serait utile de faire connaître, mais que nous ne pouvons détailler dans un recueil scientifique étranger à l'économie politique. Qu'il nous suffise de dire que le métal de cette monnaie ayant été coté, quand on en a déterminé la valeur intrinsèque, à un taux très-élevé, lorsque la valeur commerciale du platine a diminué, on avait intérêt à faire entrer en Russie de fausses monnaies fabriquées d'ailleurs avec du métal pur, mais dont l'origine frauduleuse était par cela même impossible à déceler. Le Gouvernement possède actuellement presque toute la masse métallique enlevée à la circulation.

Le minerai de platine de l'Oural a toujours été traité en Russie, comme ailleurs, par la voie humide : cette méthode a l'inconvénient de laisser sans emploi des résidus consistant principalement en osmiure d'iridium plus ou moins mélangé de sable, d'oxyde d'iridium et de platine non attaqué. L'Administration russe en possède actuellement de grandes masses : elle en a extrait, par curiosité scientifique, une assez grande quantité d'oxyde d'iridium non purifié.

On s'expliquera donc l'origine des matériaux précieux qui ont été mis à notre disposition par M. le Ministre des Finances de la Russie, et que nous avons utilisés pour le travail que nous publions aujourd'hui.

A la date du 23 février 1860 nous avons reçu, par l'intermédiaire de M. Jacobi,

2 pouds ou 32 kilogrammes de minerai de l'Oural;

1 poud ou 16 kilogrammes de platine démonétisé (roubles laminés);

$\frac{1}{2}$ poud ou 8 kilogrammes d'iridium brut.

Nous possédions d'ailleurs, grâce à la libéralité du Gou-

vernement russe et à la complaisance du général Samarski, chef du corps des mines, de nombreux échantillons des osmiures ou résidus de la fabrication du platine.

Enfin nous avons pu faire établir, au laboratoire de l'École Normale, des fourneaux à réverbère et des gazomètres de grande dimension aux frais du Gouvernement russe : les appareils ont été généreusement donnés à l'École Normale après la cessation de nos travaux.

Nous avions donc tout ce qu'il fallait pour entreprendre en grand le travail qui nous était demandé et dont nous allons décrire les résultats dans l'ordre suivant, qui sera conservé dans ce Mémoire.

1° Méthode par voie sèche pour traiter avec facilité et rapidité et en quantités illimitées le minerai de platine. — Nous décrirons d'abord un premier procédé calqué sur la métallurgie de l'argent et que nous appellerons procédé *par coupellation*. Nous avons expérimenté, en outre, la fonte du minerai brut, qui donne immédiatement un alliage où le platine est prédominant et qui contient tous les métaux utiles du minerai : c'est le procédé par grillage et *fonte directe*.

2° Méthode pour la purification et la fonte des iridium bruts de la Monnaie de Russie, toujours par voie sèche.

3° Méthode mixte pour la purification des minerais au moyen de l'eau régale, plus expéditive que la méthode actuelle, et qui se prête parfaitement à nos procédés de fusion pour obtenir le platine chimiquement pur.

4° Méthodes de fusion et de moulage, applicables à des quantités illimitées de platine pur ou allié, dans des appareils faciles à construire et d'un emploi industriel

5° Procédés écomoniques de fabrication de l'oxygène. — Dans ce chapitre nous exposerons les études que nous avons faites sur toutes les méthodes connues jusqu'ici et qui appartiennent à Scheele, à Berzelius, à M. Boussingault, et sur l'emploi d'un moyen nouveau fondé sur la décomposition

par le feu du sulfate de zinc ou de l'acide sulfurique plus ou moins concentré.

CHAPITRE Ier.

TRAITEMENT DES MINERAIS DE L'OURAL.

§ Ier. — *Essai des minerais.*

Le minerai ordinaire de la Monnaie de Russie présente l'aspect et la composition de celui qui a été déjà décrit dans notre précédent Mémoire. Le nombre des pépites de 3 à 4 grammes est très-peu considérable ; ce qui domine, ce sont des grains d'un millimètre cube environ. Il donne à l'analyse les nombres suivants :

Platine	76,4
Iridium.	4,3
Rhodium	0,3
Palladium.	1,4
Or.	0,4
Cuivre.	4,1
Fer	11,7
Osmiure d'iridium.	0,5
Sable.	1,4
	100,5

Quand on examine ce minerai avec attention, on voit bien vite que les grains de sable qui ont résisté au lavage sont tous très-petits, de sorte qu'en le passant au travers d'un tamis dont les mailles ont de 1 à 2 dixièmes de millimètre environ, on obtient un minerai très-riche en sable et qu'il est utile de traiter à part ou bien de laver à nouveau, ce qui est encore préférable.

Cependant on n'a pas ainsi enlevé tout le sable : on voit qu'il en reste une certaine quantité retenue dans l'intérieur même des grains, et qu'on extrait facilement en faisant passer le minerai d'abord sous le pilon et ensuite au travers de deux cribles et d'un tamis fin.

Ce travail préliminaire, qui n'est pas indispensable, nous a paru utile pour nous renseigner sur l'avantage d'une méthode de purification du minerai par procédés mécaniques, méthode très-facile et, quand on y ajoute le lavage, fructueuse par l'économie des réactifs.

Nous avons partagé ainsi notre minerai en trois portions :

		k
N° 1.	Minerai fin passé au tamis (1). . . .	2,195
N° 2.	Minerai criblé	26,135
N° 3.	Minerai en pépites encore grosses .	3,950
		32,280

Essai. Le n° 1 a été essayé en fondant 50 ou 100 grammes de minerai dans son poids de plomb et une fois et demie son poids de litharge. Le culot de plomb platinifère a été coupellé et rôti dans le moufle. On a chauffé le platine plombifère ainsi obtenu au chalumeau à gaz tonnants déjà décrit dans notre précédent Mémoire, et on a obtenu un culot de platine allié d'iridium qui a été pesé. Le n° 2 et le n° 3 ont été essayés par une méthode que nous n'avons pas encore décrite et que nous préférons à toutes les autres, parce qu'elle est très-sûre. On peut opérer sur 100 ou sur 50 grammes de minerai : nous supposerons qu'on agisse sur 100 grammes. On les mélange intimement avec 100 grammes de galène (l'alquifoux des potiers) et on chauffe dans un petit creuset de bonne qualité jusqu'au rouge vif. A la masse qui s'est métallisée, parce que le fer du minerai a réduit la galène et s'est combiné avec le platine, du moins en partie, on ajoute 50 grammes de plomb pauvre et on chauffe un peu plus vivement encore. On obtient alors un alliage de platine et de plomb et une matte plombeuse ou sous-sulfure de plomb, qui doit attaquer les derniers grains de minerai

(1) Déduction faite de la fonte enlevée au mortier pendant la pulvérisation.

qui ont échappé à la galène et qu'on amène au contact du bain sulfuré qui est à la surface au moyen d'une baguette en terre. On ne cesse de mêler ainsi les diverses couches de matière contenue dans le creuset que lorsqu'on ne sent plus aucune résistance provenant de grains non dissous. On doit tenir compte pourtant de la présence possible de quelques gros grains d'osmiure d'iridium, qui est inattaquable par la galène, et on en est averti par le fait même de leur résistance à toute dissolution. Le creuset peut être chauffé dans un fourneau alimenté d'air par un soufflet ou un ventilateur : la chaleur doit s'élever au moins jusqu'au point de fusion de l'or, et l'on peut dépasser même cette température sans aucun danger pour le creuset que la galène n'attaque et ne traverse pas du tout.

Au moment où nous avons amené l'opération, le creuset contient un alliage de plomb platinifère, une scorie composée de galène, de sulfures de fer et de cuivre. On découvre le creuset bien chaud et on y injecte de l'air au moyen d'un soufflet dont la buse assez longue est en fer. Il se produit un abondant dégagement d'acide sulfureux : le cuivre et le fer s'oxydent en donnant des *crasses*, le plomb se réduit et vient se mêler à l'alliage de platine. On interrompt l'insufflation toutes les fois que la chaleur baisse assez pour que les crasses noircissent, on chauffe alors de nouveau et on recommence à souffler dans l'intérieur du creuset jusqu'à ce que toute odeur d'acide sulfureux ait disparu et que des litharges persistantes se forment. On ajoute alors 2 grammes de peroxyde de manganèse, une dizaine de grammes de verre, et on fond tout de manière à obtenir une scorie bien liquide contenant de l'oxyde de fer, de l'oxyde de cuivre, du protoxyde de manganèse, de la litharge, enfin les éléments du verre. En cassant le creuset on trouve un culot parfaitement réuni de plomb platinifère, et une scorie vitreuse qui doit être chargée d'oxyde de plomb si on a suffisamment prolongé l'oxyda-

tion dans le creuset. S'il reste encore de la galène non décomposée, la surface du culot est noirâtre, et il faudra prendre de grandes précautions dans les opérations suivantes.

Le plomb platinifère est une masse métallique dure, cassante et clivable, et à ce point semblable à du bismuth pur qu'on confondrait les deux substances si elles étaient placées l'une à côté de l'autre. Le plomb platinifère s'irise même très-vite au contact de l'air, et cette oxydation si facile du plomb tient manifestement à la tendance fortement électronégative du platine auquel il est allié. On coupelle le plomb platinifère à la température de l'or fondant. Pour cela on peut employer des appareils différents suivant la quantité des matières sur lesquelles on opère. Quand on a pris 50 ou 100 grammes de minerai, on n'obtient jamais au delà de 150 à 300 grammes de plomb platinifère. Alors on peut faire la coupellation dans le moufle d'un fourneau de coupelle ordinaire, et au moyen d'une coupelle d'os de 5 centimètres environ de diamètre. Cette coupelle est elle-même placée dans un grand têt rempli de cendre d'os fortement tassée. Elle se gorge pendant l'opération, et comme la litharge fondue filtre très-facilement au travers de la matière de la coupelle, elle s'imbibe dans la cendre d'os du têt, et la surface du plomb en coupellation est constamment dépouillée de litharge. Nous avons toujours opéré au moyen du fourneau à moufle chauffé à la flamme et figuré dans la *Planche II* (*fig.* 4) des *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI (3e série).

Au bout de quelques heures le plomb s'est oxydé et le platine se présente en forme de mousse ou plutôt de choux-fleurs qui ne contiennent plus que quelques centièmes de plomb. On introduit cette matière dans le petit four en chaux de la *fig.* 8 (*loco citato*), et on le maintient en fusion avec le chalumeau à oxygène jusqu'à ce que toute vapeur de plomb et toute odeur d'osmium aient entièrement

disparu de la flamme. On détache le culot de la chaux qui n'éprouve aucune altération dans cette circonstance, on réunit les petits globules de platine projetés sur la voûte du four, on les lave à l'acide chlorhydrique et on pèse. On a ainsi la teneur en platine et iridium ou rhodium du minerai. Quelquefois il se forme à la surface du platine en choux-fleurs une poudre noire cristallisée, qui n'est autre chose que de l'iridiate de plomb : il faut introduire cette poudre en même temps que le platine plombifère dans le four en chaux où l'iridium se réduit et s'allie au platine pour former le culot métallique.

Voici un exemple de ces essais pratiqués comme je viens de le décrire. On a pris :

	gr
Minerai tamisé et criblé (nº 2) (1)........	100
Galène pulvérisée (alquifoux)...........	100
Plomb..............................	50
Après la fusion et l'oxydation au soufflet, on a ajouté manganèse de Giessen.........	2
Verre blanc ou cristal.................	10
Le culot de plomb platinifère détaché d'une scorie vitreuse, contenant de l'oxyde de plomb, pèse.........................	178
Après la coupellation et le rôtissage, le platine plombifère pèse.................	93
Après fusion : platine iridifère...........	82

En opérant ainsi sur les 2 pouds de minerai russe, on a obtenu :

(1) Si le minerai est pulvérisé un peu finement, l'attaque par la galène se fait avec une rapidité extrême, et même avec dégagement de chaleur à la température de fusion de la galène et au moment de sa réduction par le fer du minerai.

	QUANTITÉ totale.	PLATINE contenu.	PLATINE pour 100.
	kil	kil	
N° 1. Minerai fin.	2,195	1,017	46,3
N° 2. Minerai criblé.	26,135	21,430	82,0
N° 3. Minerai en petites pépites. .	3,950	3,358	85,0
Totaux et moyenne. . .	32,280	25,805	80,0

La proportion moyenne de platine iridifère contenu dans le minerai calculée avec ces nombres est 80 pour 100.

Ce nombre concorde très-bien avec l'analyse citée plus haut, d'après laquelle on devrait en effet obtenir à peu près 80,5 pour 100 pour la somme des matières fixes et non oxydables renfermées dans le minerai.

§ II. — *Méthode de coupellation sur une échelle moyenne.*

Le mode d'essai que nous venons de décrire peut devenir un procédé de fabrication quand on n'opère que sur de petites quantités de platine. Nous l'avons expérimenté sur 3 ou 4 kilogrammes de minerai qu'on pourrait porter à 10 kilogrammes environ, sans rendre les opérations trop difficiles.

I° *Attaque.* — Le minerai brut passé au pilon pour broyer les plus gros fragments, et mélangé avec les quantités de galène et de plomb déjà mentionnées, est introduit dans un assez large creuset, chauffé et grillé comme nous l'avons dit, p. 9 et 10. Dans ce creuset même, en opérant d'après cette méthode, on peut scorifier les oxydes à haute température et obtenir immédiatement le plomb platinifère destiné à la coupellation; mais alors le creuset est presque toujours perdu : on peut le faire servir à d'autres opérations en adoptant les modifications suivantes. Au fur et à mesure que les crasses se forment à la surface du bain métallique, on les enlève avec une cuiller de fer et on dé-

couvre la surface du bain jusqu'à ce qu'en prolongeant l'insufflation les fumées d'acide sulfureux disparaissent et que la production de la litharge devienne manifeste et permanente. On arrête alors brusquement l'opération pour éviter l'action destructive de la litharge sur les parois du creuset, et on coule en lingotières le plomb platinifère pour recommencer immédiatement une nouvelle opération. Quand on prévoit que le creuset ne pourra plus être employé, on scorifie les crasses par un bon coup de feu et on retire du creuset un alliage contenant, en outre du plomb platinifère, tout l'osmiure d'iridium mélangé à la masse métallique.

Le plomb platinifère se coupellera par l'un des procédés qui vont être décrits. Quant aux crasses, il faut leur faire subir un traitement spécial qui les débarrasse de toutes les matières plombeuses et platinifères dont elles sont toujours imprégnées.

II° *Coupellation des plombs platinifères.* — Nous avons employé dans cette série de recherches deux sortes d'appareils applicables à des quantités de minerais qui ne surpassent pas beaucoup 5 à 6 kilogrammes de matières traitées en même temps. Nous avons fait d'abord des coupellations au gaz de l'éclairage comme combustible brûlé par l'air des soufflets, puis des coupellations continues dans de petites coupelles perméables laissant passer la litharge par leurs pores au fur et à mesure qu'elle se forme par l'oxydation au contact de l'air. Nous allons donner la description de ces méthodes successivement; mais comme tout procédé métallurgique doit être accompagné d'un mode d'essai correspondant, nous commencerons par exposer nos moyens de coupellation appliqués d'abord à la détermination de la richesse des plombs platinifères que nous avons obtenus dans les opérations précédentes.

A. *Essai des plombs platinifères.* — On prend une coupelle d'os de la plus petite dimension et dont on diminue

l'épaisseur au moyen d'une râpe grossière. Cette coupelle CC (*Pl. I*, *fig.* 2) est placée dans un trou cylindrique creusé dans un morceau de charbon de bois PP, de manière qu'elle y soit presque entièrement enfermée et qu'elle ait une inclinaison de 20 à 30° par rapport à l'horizon.

On fait arriver dans cette coupelle la flamme oxydante d'un chalumeau à gaz dont le dessin est donné dans la *fig.* 3 de la *Pl. I.* Il se compose d'un tube à trois courbures HEFG, glissant en I dans un tube plus large, de façon qu'on puisse abaisser ou élever à volonté les deux branches verticales, mobile également en K, de manière que la branche FG puisse se déplacer comme on voudra dans un plan vertical. Ce tube conduit du gaz de l'éclairage introduit par le robinet R jusqu'à son extrémité G où on l'enflamme.

Un tube plus petit BCD amène de l'air jusqu'à l'extrémité D sur lequel on ajuste des *bouts* de chalumeau à ouvertures variables. Une articulation en C lui permet de suivre tous les mouvements de la branche FG à laquelle il est fixé par un écrou L : un robinet *r* permet de graduer la vitesse de l'air à la sortie D. Cet air vient d'un soufflet ordinaire ou bien d'une trompe comme celle que nous décrirons un peu plus tard.

Pour coupeller, on lance d'abord le dard du chalumeau convenablement incliné jusqu'au centre de la coupelle; quand on l'a bien échauffée, on introduit peu à peu du plomb, et au moyen des deux robinets R et *r* et en faisant varier la distance MN, on obtient une flamme *en même temps* chaude et oxydante. La litharge, en même temps qu'elle se produit, s'écoule par une petite rainure pratiquée en I (*fig.* 2), et on ajoute du plomb peu à peu, au fur et à mesure que le bain diminue. A la fin de l'opération la coupelle est assez chaude pour que le charbon s'enflamme tout autour d'elle. Cette combustion lente et la chaleur du chalumeau suffisent pour rougir toute l'épaisseur de la coupelle

que la litharge alors traverse librement pour venir se réduire à l'état de plomb au contact du charbon. Le plomb se loge dans les fentes du charbon de bois au fur et à mesure qu'il s'en forme aux dépens de la litharge. La coupelle fait en réalité l'office d'un filtre qui laisse passer la litharge et retient le plomb platinifère.

Quand le bouton s'est solidifié, malgré la chaleur qu'on rend maximum, on l'enlève, on le fond avec précaution au moyen du chalumeau à gaz tonnants (1) et on le pèse. Il faut s'assurer qu'aucune portion du plomb platinifère n'a pénétré la coupelle d'os ni qu'aucun globule de platine n'est resté adhérent à la chaux.

Cette méthode permet d'introduire successivement du plomb platinifère dans la coupelle d'os jusqu'à ce que le bouton de platine plombifère l'emplisse presque entièrement. On peut donc faire passer de grandes quantités de plomb dans une très-petite coupelle. Quand on opère sur 15 à 20 grammes de matière à la fois, il est bon d'avoir un jet de chalumeau assez large et assez puissant pour entretenir au rouge toutes les parties de la coupelle : il faut alors que le *bout* du chalumeau par où arrive l'air soit percé d'un trou qui ait environ 1 millimètre de diamètre.

Quand l'opération doit durer longtemps, il est préférable de substituer au soufflet le petit appareil ou trompe dont nous nous servons depuis longtemps au laboratoire et dont nous recommandons l'emploi aux chimistes pour souffler le verre et pour effectuer les recherches les plus délicates au chalumeau. En effet on peut, avec la trompe que nous allons décrire, obtenir sans aucune peine un vent très-puissant ou un souffle tellement faible, qu'avec peu de gaz et de petites ouvertures de chalumeau on maintient quelques milligrammes d'étain fondu dans la flamme de

(1) *Voir* la description de cette opération dans les *Annales*, t. LVI, 3e série, p. 460 et 461.

réduction pendant plusieurs heures sans qu'il s'oxyde. En outre notre petite trompe, qui est tout à fait calquée sur les appareils du même genre employés dans les Pyrénées, permet d'obtenir un jet continu et une régularité dans les qualités oxydantes ou réductrices de la flamme, très-précieuse pour toutes les opérations pyrognostiques. On conçoit qu'il est possible de donner à cet appareil des dispositions très-variables, suivant les quantités et la pression de l'eau qui alimente les réservoirs du laboratoire. Nous décrirons seulement la petite trompe dont nous nous servons habituellement, qui donne 600 litres à l'heure avec une pression de 20 à 30 centimètres d'eau. Cette trompe a été construite par M. Wiessnegg (1), dont le dévouement et l'habileté nous ont été bien utiles pour la construction des appareils assez compliqués dont nous aurons encore à faire la description.

L'appareil figuré dans la *Pl. I, fig.* 1 et à l'échelle indiquée, est destiné à utiliser l'eau d'un réservoir placé à $2^{m},50$ au-dessus du sol en donnant en maximum une pression de 1 mètre d'eau à l'air envoyé aux chalumeaux.

Trompe. Cette machine se compose à sa partie supérieure d'une boîte B (*Pl. I, fig.* 1) placée au niveau du réservoir qui fournit l'eau. Celle-ci entre par le tuyau E dans la boîte B.

Deux tubes de 1 centimètre de diamètre environ pénètrent dans la boîte, et peuvent être fermés en S par une soupape mobile au moyen des deux tringles RR qui traversent deux boîtes à cuir CC. En Z ces tubes sont légèrement étranglés, et au-dessous de cet étranglement sont pratiquées de petites ouvertures de 3 millimètres environ

(1) C'est le fils de cet honnête et intelligent constructeur qui a été si longtemps utile à presque tous les chimistes et physiciens de Paris, et dont le désintéressement n'a reçu d'autre récompense pendant sa vie que l'estime et la reconnaissance de tous ceux qui ont profité de son habileté et de sa grande expérience.

au nombre de sept à huit par où l'air pénétrera dans la trompe. Les tubes TT se rendent au fond d'un cylindre U qui pose sur le sol.

Le vase U, qui est en fer-blanc ou tôle plombée, présente en A une tubulure par laquelle l'air se rendra dans le laboratoire au moyen d'un tuyau de plomb ou de caoutchouc, sur le parcours duquel se rencontrera un robinet de sûreté destiné à laisser s'échapper la plus grande partie du vent lorsqu'on voudra opérer à de très-faibles pressions. Le tube en verre NN est un indicateur du niveau. Le robinet O laisse s'écouler la plus grande partie de l'eau qui arrive dans la trompe. On ouvre les robinets M et M' ou on les ferme, suivant qu'on veut avoir une pression de 30, de 60 ou de 90 centimètres d'eau, qui sont les distances verticales comptées depuis le niveau de l'eau jusqu'au robinet qu'on laisse ouvert. En les fermant tous les deux, l'eau s'échappe en P, et si la trompe est bien réglée par l'écoulement en S et en O, la pression peut se mesurer par la distance verticale OP; c'est la pression maximum qu'on peut obtenir avec l'appareil que nous figurons. Sur le trajet de l'air et près du chalumeau se trouvent le robinet R qui permet, lorsqu'il est à demi ouvert, de laisser sortir une partie de l'air donné par la trompe (pour les essais au chalumeau), et une vessie en caoutchouc qui sert de régulateur et donne au vent une constance encore plus grande.

B. *Coupellation par le gaz.* — L'opération que nous avons tentée pour coupeller de 5 à 10 kilogrammes de platine dissous dans le plomb, nous a donné des résultats assez intéressants pour que nous croyions utile de décrire nos appareils, qui ne pourraient servir que dans le cas d'une exploitation assez restreinte.

La coupelle employée (*fig* 6, *Pl. I*) est un tronc de cône (1) en tôle, fermé du côté de la petite base et rempli

(1) Il vaudrait mieux donner à ce cône des bases elliptiques.

de cendres d'os fortement comprimées et battues par les procédés qu'emploient les laveurs de cendres. On y a creusé du côté de la grande base une petite sole CME de 12 à 15 centimètres d'ouverture. Les bords EL et CG ont une épaisseur de 3 centimètres. Le bord CG est un peu évidé en forme de gouttière pour donner issue à la litharge qu'on va produire dans la coupelle. Une petite voûte INK, faite avec un têt à rôtir fortement échancré en KI et surbaissé en N, recouvre la coupelle. En KI vont pénétrer, sous un angle de 45° environ, les flammes de trois chalumeaux D alimentés par le gaz de l'éclairage et le vent de deux petites buses amenant l'air de la soufflerie. Les flammes sortiront dans l'espace NG, qui est assez rétréci pour les forcer à lécher et à échauffer la gouttière placée en G et y maintenir en fusion la litharge qui va s'y rendre.

Sur la sole CME on introduit peu à peu un lingot Q de plomb platinifère, après avoir allumé le gaz des chalumeaux. On chauffe tout d'abord en maintenant le gaz et l'air dans des proportions telles, que la chaleur soit maximum. Quand le bain est bien fondu, que la gouttière G est bien chaude, on envoie de l'air par les deux petites buses situées au-dessous des chalumeaux et dont le vent doit venir converger sur le bain métallique un peu en avant du point vers lequel convergent aussi les trois dards des chalumeaux. Alors la coupellation commence, la litharge fondue s'imbibe d'abord dans les pores de la coupelle, puis elle coule en un petit filet par la gouttière G. On la recueille dans une cuiller de fer. On ajoute par l'ouverture KI du plomb platinifère en lingots Q qui fondent au fur et à mesure que le bain métallique s'oxyde, et de manière à maintenir continu le filet de litharge.

Rien de plus facile que de conduire le feu : on règle l'arrivée du gaz de l'éclairage par un robinet spécial R. Le vent de la soufflerie mise en rapport séparément avec les tubes à air des chalumeaux, et avec les deux petites buses

placées en dessous, est commandé par deux robinets qui permettent d'envoyer de l'air dans chacune des deux parties de l'appareil isolément. On fait varier la vitesse du gaz et du vent avec l'état du bain métallique qui doit être constamment en pleine oxydation, et avec la chaleur communiquée par la flamme à la gouttière G où la litharge doit toujours être fondue. Plus la flamme est oxydante, moins elle chauffe cette gouttière et plus la formation des litharges est rapide, de sorte que c'est de la modération convenable de ces deux états de la flamme que l'on doit s'occuper principalement. Une fois que les robinets sont bien réglés, que le vent du soufflet est bien constant, l'opération marche pour ainsi dire toute seule : il suffit d'ajouter du plomb et de maintenir la hauteur du bain à un niveau invariable.

Voici maintenant quelle est la disposition des chalumeaux et des buses :

Un gros tube de fer AB (*Pl. I, fig.* 7) de 4 centimètres de diamètre intérieur est traversé dans son milieu par trois autres tubes de fer CD, CD, CD de 2 centimètres de diamètre; le petit tube du milieu est perpendiculaire à l'axe du gros tube, les deux autres sont inclinés sur cet axe.

Les surfaces de contact de ces quatre tubes sont brasées au cuivre. Dans les parties situées à l'intérieur de AB, les tubes CD sont percés de larges trous *ee*, qui permettront au gaz de l'éclairage venant par R, R d'arriver jusqu'aux ouvertures D, D, D. Les extrémités A et B du gros tube, C, C, C, des petits tubes, sont fermées par des bouchons. Ceux-ci sont traversés en A, B par les tubes qui amènent le gaz de l'éclairage, dont les robinets R, R règlent l'écoulement. Les bouchons C, C, C, laissent passer les tubes de cuivre G, G, terminés par des *bouts* de chalumeau et mis en communication par des tubes de caoutchouc avec un petit réservoir en verre ou en métal dans lequel se rend l'air d'un bon soufflet de forge ou d'une trompe suffisamment puissante.

D'après cette disposition, le gaz de l'éclairage venant de R, R, traversant les trous *ee*, pourra s'écouler en D, D, D, et les flammes poussées et alimentées par l'air des chalumeaux G, G, dont les bouts devront être percés de trous de $1^{mm},5$, viendront converger à quelques centimètres au delà des extrémités D, D, D et frapper le bain métallique à coupeller, un peu en avant de son centre.

Deux petites buses ou tubes de cuivre H, H terminés par des *bouts* de chalumeau dont les ouvertures auront de $1^{mm},5$ à 2 millimètres de diamètre et communiquant par un tuyau commun (muni d'un robinet *r*) avec le réservoir d'air de la soufflerie, amèneront également le vent sur un seul point du bain métallique situé un peu en avant du point de convergence des dards des chalumeaux. Ce robinet ne devra être ouvert que lorsque le bain sera très-chaud et que la coupellation sera commencée. L'air de la soufflerie devra sortir des buses et des chalumeaux sous une pression de 5 à 10 centimètres de mercure.

Pour mettre en train la coupellation, on charge la coupelle (*fig.* 6) de plomb platinifère, on ouvre les robinets R, R (*fig.* 7), qui amènent le combustible qu'on allume en D, D, D; on donne le vent, en ayant soin d'intercepter au moyen du robinet *r* la communication des buses H, H, avec la soufflerie. Les flammes doivent être aussi chaudes que possible et peu oxydantes. Une fois la fusion de plomb opérée, la chaleur monte bien vite jusqu'au point où la litharge se forme et se fond; alors on introduit le vent des buses H, H, et, quand la chaleur est maximum, que la gouttière G (*fig.* 6) de la coupelle est bien chaude, on diminue peu à peu la proportion du gaz de l'éclairage, jusqu'à ce que l'écoulement des litharges étant très-rapide (un filet continu de 1 millimètre de diamètre correspond à une bonne vitesse), la chaleur en G soit suffisante pour les maintenir en pleine fusion et empêcher la formation d'un *nez* ou accumulation de litharge figée.

En maintenant le niveau de la gouttière G à une hauteur suffisante au-dessus du bain métallique, la *vague* de litharge fondue peut être assez épaisse pour qu'on n'ait à craindre aucun entraînement de plomb platinifère. D'un autre côté, la vitesse du vent des chalumeaux est tellement grande, qu'elle maintient découverte toute la portion de surface métallique atteinte par les gaz oxydants.

Lorsque la proportion de platine dans l'alliage en a diminué la fusibilité à tel point, que la solidification est imminente, on supprime le vent des deux buses H, H, on règle l'arrivée du gaz de l'éclairage de telle sorte que la température soit considérable, sans que la flamme soit réductrice, et, saisissant rapidement la coupelle avec des pinces, on coule le plomb platinifère en lingotière par la gouttière G, et on recommence l'opération tant que l'état de la coupelle le permet.

Le platine plombifère ainsi obtenu n'est pas dépouillé de plomb suffisamment : on le concasse en fragments et on l'expose pendant quelques heures dans des coupelles d'os ou de chaux à l'action de la chaleur et de l'air dans un moufle très-fortement chauffé. L'alliage ne fond plus désormais, mais il se transforme, en laissant exsuder de la litharge, en une sorte de mousse ou de chou-fleur d'un blanc pur et qui peut être alors fondu directement et affiné au moyen de l'oxygène : ces opérations seront détaillées un peu plus loin.

C. *Coupellation en creuset.* — Pour des opérations sur une échelle moyenne, le procédé que nous allons décrire est très-commode et très-expéditif, à la condition qu'on possède de bonnes coupelles en terre d'os bien battue et présentant une certaine solidité.

On prend un creuset de terre de bonne qualité et assez épais qu'on perce d'un trou S (*Pl. I*, *fig.* 4) à sa partie inférieure : on le remplit de fragments de coke très-dense ou mieux de charbon de cornue ou de pile. On y fait entrer

par la partie supérieure une coupelle CC assez épaisse qu'on soutient au moyen de deux petits barreaux de fer F, F, maintenus eux-mêmes dans quatre échancrures façonnées dans la matière du creuset et qui n'en traversent pas entièrement les parois. La coupelle doit dépasser de 1 centimètre environ les bords du creuset. Dans un moufle ordinaire en terre on perce au travers de la paroi inférieure un trou circulaire qui ait exactement la largeur de la coupelle, et on pose le moufle sur les bords du creuset de manière que la coupelle soit un peu en saillie dans l'intérieur du moufle MM. Enfin on fait pénétrer dans cet appareil, à quelques centimètres au-dessus du fond du moufle, la buse T d'un petit soufflet de laboratoire. On chauffe tout l'appareil soit en le plongeant dans les charbons d'un fourneau à bon tirage, soit en faisant arriver par sa partie supérieure la flamme de la houille placée dans un foyer voisin, de façon que cette flamme, arrivant sur la partie supérieure du moufle, soit obligée de lécher et d'échauffer les parois du creuset.

Les dispositions à prendre pour réaliser ce dernier moyen de chauffage sont si simples, que nous croyons inutile de compliquer la figure en les joignant au dessin de l'appareil principal. La seule condition à observer, c'est que l'ouverture OO du moufle qu'on ferme avec une porte soit libre et que le trou S communique avec l'extérieur. Quand toutes les parties du creuset et de la coupelle sont chaudes, on introduit peu à peu le plomb qui, une fois rouge, est brûlé par l'air de la buse T. Les litharges qui se forment sont absorbées par la coupelle, elles filtrent avec une rapidité extrême au travers de sa substance jusqu'à ce que, arrivées à sa partie inférieure, elles rencontrent l'atmosphère d'oxyde de carbone qui se développe incessamment autour des charbons incandescents et se réduisent en gouttelettes de plomb. Celui-ci traverse les charbons et vient sortir du creuset par le trou S : on le reçoit dans une cuil-

ler de fer. Il faut éviter qu'il ne se forme un vide entre les parois du creuset et le moufle : il se déterminerait alors un courant d'air qui, sortant par cet espace après être entré par le trou S, brûlerait inutilement le charbon destiné à la réduction des litharges. On évite d'ailleurs cet inconvénient en couvrant la partie plane du moufle d'une couche d'argile sèche ou de cendres d'os que l'on fait passer entre le creuset et le moufle dès qu'on s'aperçoit qu'il s'y fait un vide.

Au fur et à mesure que la surface du plomb platinifère s'abaisse par l'oxydation du plomb, on ajoute dans le bain de nouvelles quantités de matières à coupeller, jusqu'à ce que celles-ci soient devenues presque infusibles. Alors, ou bien on les enlève avec une cuiller de fer rouge, quand la coupelle est en bon état, et on recommence l'opération, ou bien on pousse le feu et on transforme le platine plombifère en choux-fleurs bons à être fondus dans l'oxygène. Dans le premier cas on rôtira le platine plombifère dans un moufle et sur des coupelles d'os ou de chaux ; dans le second cas on enlèvera la coupelle, on remettra dans le creuset du charbon pour remplacer celui qui a servi à la réduction de la litharge, on ajustera une nouvelle coupelle et on fera fonctionner encore l'appareil. Il faut remarquer que les petits barreaux de fer qui soutiennent la coupelle s'altèrent très-lentement, parce que, plongés au milieu d'une atmosphère réductrice, ils sont en contact avec du plomb, la litharge se réduisant au fur et à mesure qu'elle suinte au travers des pores de la coupelle.

Le plomb qui coule par le trou S doit être très-mou et ne laisser qu'un résidu insensible lorsqu'on l'essaye par la coupellation au chalumeau. La durée de cet appareil, qui fonctionne très-bien, n'est limitée que par la destruction, au contact de la litharge ou de sa vapeur, des parois du creuset et du moufle. On fera bien de pratiquer un trou

dans la partie postérieure du moufle, afin de verser dans la cheminée les vapeurs d'oxyde de plomb qui sont dangereuses, surtout quand elles renferment de l'acide osmique provenant de l'osmiure d'iridium qui accompagne le minerai de platine.

III° *Rôtissage.* — Quand on extrait de la coupelle le platine plombifère en le coulant en lingotières à haute température, il n'est pas assez riche pour pouvoir être introduit immédiatement dans les fours en chaux et pour être affiné par l'oxygène. On doit le purifier par rôtissage et l'amener à cet état de choux-fleurs où le platine ne retient plus que 5 à 7 pour 100 de plomb. On peut s'y prendre de la manière déjà décrite plus haut, c'est-à-dire en l'exposant en fragments de la grosseur d'une noisette à la chaleur et à l'oxydation dans un moufle très-chaud; on le met sur une coupelle en terre d'os ou en chaux : celle-ci s'imbibe de la litharge qui se forme et qui ne se volatilise pas.

On peut encore introduire les fragments de cet alliage dans un grand creuset dont le fond est percé d'un trou : au-dessus de ce trou on met des morceaux d'os calciné, puis le platine plombifère, enfin un couvercle également percé d'un trou. Le creuset est placé sans fromage dans un fourneau à vent d'un bon tirage et chauffé d'abord au rouge, puis au rouge-cerise très-clair. Il se produit un courant d'air dans l'intérieur du creuset dont le fond percé repose sur les barreaux de la grille : cet air traversant les fragments d'os calcinés s'échauffe et vient oxyder le plomb de l'alliage placé au-dessus. La plus grande partie de la litharge ainsi produite se volatilise et s'échappe par le trou dont le couvercle du creuset est percé. Il faut éviter seulement que cette ouverture ne soit obstruée par des morceaux de coke, et surtout que le coke ne pénètre dans l'intérieur du creuset lui-même. Une autre partie de la litharge imprègne les fragments d'os calcinés et coule par le trou inférieur du

creuset. On la recueille avec soin dans une cuiller placée au-dessous de la grille pour ne pas perdre de platine plombifère s'il s'en détachait ou s'en fondait quelque portion.

Le platine plombifère qui reste après cette opération est poreux, quoique très-dense ; il s'aplatit très-bien sous le marteau et possède la couleur de l'argent légèrement mat ; il ne contient plus que quelques centièmes de plomb, qui restent surtout à l'intérieur des morceaux.

Le plomb platinifère, retiré de la coupelle lorsqu'il est en fusion, mais au moment où il va se solidifier, contient environ 28 pour 100 de plomb. Rôti dans le moufle après avoir été mis en fragments et amené à l'état d'un métal blanc et malléable à sa surface, il contient environ 10 pour 100 de plomb. Enfin les choux-fleurs obtenus en terminant à haute température le rôtissage dans la coupelle même où l'opération a commencé, ne contiennent plus que 5 pour 100 environ de plomb. Il faut noter qu'alors l'iridium se sépare souvent à l'état d'iridiate de plomb noir et cristallisé, qu'il faut éviter de perdre.

IV° *Fusion du platine plombifère.* — Quand on n'opère que sur 4 ou 5 kilogrammes de platine, il est bon d'avoir une petite plate-forme (*Pl. I*, *fig.* 5) mobile autour de deux tourillons comme ceux de la *fig.* 9 (*Pl. II*, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI). Cette plate-forme est munie de quatre rainures (*Pl. I* du présent Mémoire, *fig.* 5) dans lesquelles glissent quatre équerres plates P, P, P, P en fer qui peuvent être fixées à volonté par des vis de pression V, V, V. Entre les équerres on place un four en chaux semblable à celui de la *fig.* 7 (*Pl. II* du t. LVI) qu'on maintient solidement en pressant contre ses parois les équerres dont nous venons de parler et en serrant les vis très-fortement. On introduit les fragments de platine plombifère par le trou T (*Pl. II* du t. LVI, *fig.* 7), quand le four est bien chaud à l'intérieur ; et on remplit le four peu à peu en entretenant une flamme oxydante qui

chasse le plomb en fumées de litharge jaunes et extrêmement épaisses. Ces fumées ne cessent que lorsque, ayant rempli entièrement le four, on a prolongé la fusion pendant quelque temps. Les flammes qui sortent doivent être incolores et entièrement exemptes de l'odeur d'osmium qui disparaît en dernier. On coule alors le platine dans une lingotière de charbon de cornue ou de chaux; nous décrirons un peu plus loin ces appareils. La coulée se fait d'ailleurs très-facilement en approchant la lingotière de la gouttière D (*Pl. II* du t. LVI, *fig.* 7 et 8), et en relevant peu à peu la queue X (*Pl. I* du présent Mémoire, *fig.* 5) qui termine la petite plate-forme sur laquelle est fixé le four en chaux.

Nous renverrons, pour tous les détails qui concernent cette fusion, à la description de cette opération faite déjà dans notre premier Mémoire (t. LVI, p. 421, 422, 423).

V° *Traitement des crasses et des matières platinifères diverses.*—Les crasses ferro-cuivreuses, obtenues à la suite des attaques de minerai par la galène en creuset, contiennent des globules de plomb platinifère qu'il faut enlever mécaniquement autant que possible; mais comme elles peuvent aussi renfermer un peu de minerai qui aurait échappé à l'action de la galène, il faut leur faire subir un traitement fort simple que nous allons décrire aussi complétement que possible, mais en avertissant le lecteur que les dosages que nous avons employés doivent varier considérablement avec la nature et l'aspect des matières sur lesquelles on opère.

En général il faut obtenir le platine allié au plomb dans une proportion de 1 environ de platine pour 3 de plomb, si l'on veut bien dépouiller les matières de tout le métal précieux dont elles peuvent être chargées. Il faut que la scorie au milieu de laquelle on veut réunir le métal fondu sous forme de culot soit très-fusible, par conséquent contienne beaucoup de litharge. Mais en même temps il faut que la scorie ne puisse attaquer les creusets dans lesquels

on fait ces opérations, et nous avons constaté que les creusets restent tout à fait intacts quand pour 3 parties de litharge on met 1 partie de sable ou de silice. Cette scorie, en outre, ne doit jamais être bulleuse quand elle quitte la surface du culot, sans quoi elle emporte mécaniquement de petites quantités de plomb.

Quand les crasses contiennent de la galène, on peut compter sur le soufre qui s'y trouve pour fournir une certaine quantité de plomb. Il faut se rappeler que 1 équivalent (16 grammes) de soufre peut, dans ces conditions, fournir 3 équivalents (312 grammes) de plomb, ou à peu près 20 fois son poids de ce métal. Quand les crasses seront dépouillées de galène, il faudra donc leur ajouter du charbon (1 gramme de charbon de bois donne 30 grammes de plomb).

La composition la plus habituelle de nos matières à fondre a été la suivante :

Sable siliceux..	100
Litharges provenant de la coupellation des plombs platinifères............	200
Crasses du traitement des minerais par la galène...	100

On y ajoute le résidu du lavage des balayures de l'atelier qui contiennent du plomb ou du platine ou du minerai, et enfin la quantité de litharge et de charbon nécessaires pour obtenir le plomb du culot, quand les crasses ne contiennent plus de galène (on s'en aperçoit à ce qu'elles n'exhalent plus l'odeur de l'acide sulfureux lorsqu'on les chauffe au rouge sur une petite cuiller de fer).

L'appareil destiné à ces fusions est d'ailleurs très-simple : on prend deux grands creusets de même taille, dont l'un entre dans l'autre à peu près de la moitié de sa hauteur. Le creuset supérieur B (*Pl. I, fig.* 8) est percé à sa partie inférieure d'un trou C. Le creuset inférieur D est muni d'un bec F, à l'aide duquel les matières scoriacées pourront

s'écouler au dehors à cause de l'intervalle qui se maintient entre les deux creusets à l'endroit où ce bec existe. Quand on n'a qu'un seul de ces appareils à chauffer, on le dispose au milieu des charbons dans un fourneau ordinaire, sans le supporter par un fromage. Quand on en a un certain nombre, on les range sur la sole d'un petit four à réverbère dont la voûte est percée de trous placés au-dessus de l'ouverture de chaque creuset et par lesquels on pourra verser la matière à fondre. Ces trous se ferment par un tampon mobile, exactement comme dans les fours où l'on fond l'acier en réverbères. Au commencement de l'opération on obstrue le trou C par un gros morceau de verre et on emplit à moitié le creuset supérieur B avec le mélange à fondre. Quand l'appareil est bien chaud, la chaleur maximum ayant lieu à la hauteur du bec F, par suite de la place qu'on a donnée aux deux creusets dans le fourneau, le mélange se scorifie, le verre fond et laisse passer la matière contenant le plomb platinifère fondu et la scorie bien liquide. C'est dans le creuset inférieur que se fait la séparation de ces deux substances; c'est dans le creuset supérieur que se prépare la fusion et qu'ont lieu les dégagements de gaz, de sorte que les bulles qui pourraient se produire ne pénètrent pas dans le creuset D. De plus, dans l'intervalle compris entre le trou percé au fond du creuset B et le bec F, la température est très-élevée, la scorie devient très-fluide avant de s'écouler en F et se dépouille entièrement de toutes les parties métalliques qui pourraient y avoir été entraînées. Le métal se réunit au fond du creuset D et la scorie se déverse, soit dans le cendrier du fourneau, soit sur la sole du four à réverbère où l'on a ménagé un trou de coulée par où elle peut se répandre à l'extérieur. On remplit avec de nouvelles matières le creuset supérieur à mesure qu'il se vide, et quand on suppose que les creusets contiennent assez de plomb, on les enlève, on coule le plomb platinifère et on les remet immédiatement en place

pour recommencer la même opération. Les creusets s'usent très-peu quand ils sont de bonne qualité et que la composition du mélange est convenablement établie. Les scories sont toujours très-brillantes et d'un rouge vif par suite de la présence du cuivre, qui se trouve en quantité très-notable dans tous les minerais de platine. Il manque seulement à ces scories un peu de silicate de potasse pour en faire le plus beau cristal de couleur cramoisie.

On traite de la même manière les fonds de coupelle qui ont servi à préparer les plombs platinifères : il faut alors modifier la composition des matières à fondre.

Coupelles imprégnées de litharge....	1000
Litharges........................	2000
Charbon..........................	17
Sable............	1000
Verre cassé......................	2000

On choisit de préférence les litharges qui ont passé à la fin de la coupellation et qui peuvent quelquefois entraîner un peu d'iridium quand on a poussé l'opération assez loin pour que l'iridiate de plomb puisse se séparer de la masse métallique sous l'influence d'une température élevée et d'un vent très-puissant.

§ III. — Méthode par coupellation sur une grande échelle.

Les procédés que nous allons décrire ressemblent beaucoup à ceux qui viennent d'être exposés : les principes des opérations sont les mêmes, les vases seuls dans lesquels on opère ont dû être changés.

I° *Attaque*. — L'attaque par la galène peut s'effectuer, même en grand, dans un creuset de terre, mais il vaut mieux procéder en four à réverbère dont la sole mobile est en terre d'os fortement battue à la manière des coupelles.

A. *Attaque en creuset*. — Le creuset dont nous nous

sommes servis était chauffé sur la sole d'un petit four à réverbère dont la voûte portait une ouverture donnant directement au-dessus du creuset. Celui-ci avait pour dimensions :

Hauteur mesurée à l'intérieur..........	30 cent.
Diamètre à l'ouverture................	24
Diamètre de la base...................	15,5
Epaisseur la plus petite (en haut).......	2

La charge était de 5 kilogrammes de matière (1). On a chauffé avec les précautions déjà décrites (2), on a enlevé les *crasses* avec une large spatule, et le plomb platinifère a été à la fin de l'opération puisé avec une cuiller de fer et coulé en lingotières. Le creuset une fois vidé pouvait servir à de nouvelles opérations.

Le creuset dont nous nous sommes servis était en plombagine, de sorte que le charbon de sa pâte mettait obstacle à la production de la litharge, et par suite à la désulfuration de la galène. Aussi les crasses étaient-elles sulfureuses, et lorsqu'elles ont été mêlées avec de la litharge et passées à l'appareil des deux creusets pour être scorifiées, elles ont donné beaucoup de plomb. Nous préférons de beaucoup à cette méthode celle qui va être décrite.

B. *Attaque en réverbère.* — Un petit foyer de 40 centimètres de profondeur, 27 centimètres de large, chauffant une petite sole carrée de 40 centimètres de côté, de 4 centimètres environ de profondeur moyenne, peut servir à l'attaque d'une trentaine de kilogrammes de platine au moins par opération, et comme chaque opération ne dure pas plus de quatre ou cinq heures, un pareil fourneau serait suffisant pour le traitement de 60 kilogrammes de minerai par

(1) Composée, comme on l'a dit plus haut, de

Minerai..............................	100
Galène...............................	100
Plomb à introduire pendant l'opération.	50

(2) *Voyez* p. 9, 10, 13, 14.

jour. Dans aucune fabrique on n'a journellement de pareilles masses à attaquer, à moins que ce ne soit pendant un temps limité et d'une manière exceptionnelle. On pourra adopter cette forme et cette dimension pour de plus grandes ou de plus petites quantités de platine, en ayant soin de creuser la sole plus ou moins profondément dans sa partie moyenne. Cette sole est faite avec un cadre de fonte tout à fait semblable à celui qui est dessiné dans les *fig.* 9 et 10 de la *Pl. I*; il a seulement des dimensions différentes : 10 centimètres de hauteur, 50 centimètres de largeur et 40 centimètres de longueur. En avant deux clavettes C, C maintiennent solidement une cloison mobile en fer RR qui ferme en avant une partie de ce parallélipipède creux. On y fait battre par un laveur de cendres une coupelle très-solide et tellement compacte, qu'on ait de la peine à l'entamer avec la pointe d'un couteau. On fait sécher la coupelle sur un feu de braise couvert : les intervalles en forme de grille laissés sur le plancher du cadre de fonte facilitent beaucoup sa dessiccation, qui doit s'opérer sans qu'il se manifeste aucun fendillement dans la matière. On enlève les clavettes et la plaque de tôle placées en avant de la coupelle, et qui permettront par la suite de coupeller en pratiquant une rainure, si on le juge à propos ; on introduit alors la coupelle dans le réverbère, en ayant soin d'en garnir les bords avec des briques sur une épaisseur de 10 centimètres, ce qui réduit la surface chauffée à un carré de 40 centimètres de côté. En avant de la coupelle on ménage une petite porte de travail placée juste au-dessus du bord de la coupelle, d'où l'on a enlevé la plaque de tôle et ses clavettes ; en arrière est un trou par où pénètre une buse en fer dont le diamètre est de 2 $\frac{1}{2}$ centimètres, et qui amène le vent d'un bon soufflet. Dans la voûte du réverbère est un trou fermé par une plaque de terre par où l'on introduira les matières à traiter.

Toutes ces dispositions sont, aux dimensions de la coupelle près, figurées dans la *Pl. II* (*fig.* 3). Le foyer est à l'é-

chelle : la coupelle seulement est trop étroite, parce qu'elle est destinée à une autre opération que celle que nous décrivons en ce moment : on y voit aussi le mode d'encastrement de cette coupelle dans les parois du fourneau, entre lesquelles elle a une certaine mobilité, puisqu'elle est posée sur des galets. Enfin on peut faire suivre la coupelle d'un second four où sont disposés des vases G, G dans lesquels se fabriquera l'oxygène, et qui seront chauffés par la chaleur perdue de l'opération principale. On mélangera :

Minerai.	50
Galène.	50
Plomb.	50

Le minerai et la galène sont broyés et bien mêlés. Le plomb, qui sera toujours un peu platinifère, parce qu'il proviendra du traitement des *crasses* ou des résidus ou cendres platinifères, sera réparti dans la masse en petits fragments pesant 20 à 30 grammes.

On commencera par étendre sur la sole, de manière à la couvrir dans toutes ses parties,

Galène pulvérisée. 25

On versera sur la sole toute la masse contenant le minerai, la galène et le plomb, de manière à lui donner la forme d'un cône un peu aigu. Sur le sommet de ce cône, et de manière à en couvrir entièrement la surface, on verse encore :

Galène pulvérisée. 25

La charge ainsi disposée repose donc sur de la galène pure, et se trouve également recouverte dans toutes ses parties par de la galène. On chauffe alors autant que possible en atmosphère réductrice; lorsque toute la masse commence à rougir, on voit la réaction s'effectuer partout, et la température s'élever par suite de la réduction de la galène au contact du fer des minerais. Cette réaction terminée, on

pousse le feu : le cône qui s'est durci et solidifié s'affaisse peu à peu, et au fur et à mesure que la chaleur augmente, la liquéfaction s'opère. On n'agite pourtant avec un rable d'argile qu'au moment où la masse est régulièrement pâteuse et parsemée de globules métalliques. En même temps que la chaleur augmente, les flammes deviennent oxydantes, et du plomb se forme aux dépens de la galène; on voit également des *crasses* composées de sulfures de fer, de cuivre et de plomb paraître manifestement. On donne alors un peu de vent, tout en continuant à pousser le feu. Peu à peu les crasses augmentent, et à un certain moment, lorsque les litharges commencent à se maintenir, le bain peut bouillonner : ce qui n'a rien de bien dangereux, parce que tout le plomb platinifère qui pourrait être entraîné se dépose sur le pont qui sépare la coupelle du four à oxygène. Cependant il vaut mieux alors diminuer le vent de la buse et laisser l'acide sulfureux se dégager lentement et à la surface du bain. On finit par obtenir un bain métallique bien liquide, à la surface duquel la litharge persiste en mouillant sans les dissoudre les *crasses* de fer désormais oxydées qui se promènent à la surface du bain et ne diminuent plus de volume. On passe alors sur la coupelle un petit ringard en terre pour mélanger complétement toutes les parties de la masse métallique et y faire pénétrer tous les globules de plomb que l'on voit à la surface des crasses, et quand toute réaction est terminée, que la coupellation du plomb est franche, on enlève avec soin, au moyen d'une spatule de fer, toutes les crasses jusqu'à ce que la surface du plomb en soit tout à fait dépouillée.

Alors on peut ou bien enlever le plomb avec une cuiller de fer oxydée à sa surface, ou bien continuer la coupellation en faisant une rainure dans la coupelle, rainure qu'on approfondit au fur et à mesure que la surface du métal s'abaisse. Nous n'avons jamais opéré ainsi, et nous préférons avec une cuiller couler le plomb platinifère en lingo-

tières et le coupeller dans un appareil distinct qui sera bientôt décrit. Dans ce cas la sole devient libre et on peut immédiatement recommencer une nouvelle opération. Cette sole peut servir un grand nombre de fois, même lorsqu'on l'a laissée refroidir. Seulement à la dernière opération, quand on l'a vidée du métal platinifère qu'elle contient, il faut l'imprégner de litharge en y jetant quelques kilogrammes de plomb pauvre qu'on oxyde rapidement par le vent du soufflet et à la faveur de la haute température développée dans le fourneau. Nous avons fait servir deux fois une sole ainsi refroidie.

La galène ou alquifoux qui nous a servi donne 84,5 pour 100 de plomb à l'essai. Ce plomb coupellé contient 50 grammes d'argent par 100 kilogrammes.

Dans cette attaque nous avons obtenu deux espèces de produits : 1° des plombs platinifères à coupeller; 2° des *crasses* oxydées à traiter encore pour platine, à cause des globules de plomb entraînés par elles mécaniquement. Nous nous occuperons un peu plus tard du traitement de ces *crasses*.

II° *Coupellation des plombs platinifères.* — La coupelle que nous avons employée a été battue avec des cendres d'os dans un cadre de fonte en forme de caisse parallélipipédique (*Pl. I*, *fig.* 9 et 10), dont le fond est une sorte de grille I, I. A la partie antérieure se trouve une plaque de fer P appliquée contre la paroi antérieure par des clavettes de fer C, C. Quand la coupelle est battue (1), on enlève les clavettes et la plaque de fer, et la surface de la coupelle se trouve mise à nu sur une surface de 1 décimètre carré environ. La figure contient les cotes nécessaires pour en cal-

(1) Cette opération est très-difficile et doit être confiée à un ouvrier habile. Nous devons en partie notre succès dans ces opérations à la complaisance de M. Gauthier aîné, qui a bien voulu nous donner l'aide de ses ouvriers coupelleurs avec un désintéressement dont nous sommes heureux de le remercier publiquement.

culer toutes les dimensions (1). Nous ferons remarquer que nous n'avons donné si peu de largeur à cette coupelle que parce que nous n'avions à y faire passer qu'une petite quantité de plomb, et que sa longueur était déterminée par les dimensions du fourneau de la *Pl. II*, *fig*. 3, dans lequel elle doit être placée. Ce fourneau lui-même est destiné à la fabrication de l'oxygène et utilise les flammes perdues de la coupellation. La coupelle étant battue, on y ménage une cavité ellipsoïdale dans laquelle se trouvera le plomb à traiter. Cette cavité doit avoir une capacité telle, qu'elle se trouve à la fin de l'opération entièrement remplie de platine plombifère riche de 72 pour 100 de platine, le plomb platinifère devant être ajouté au fur et à mesure que la coupellation s'effectue, de manière à y déterminer un niveau constant de matière métallique. C'est la méthode anglaise, dans laquelle on n'a jamais besoin d'entamer les bords de la coupelle pour faire écouler les litharges.

La coupelle étant bien sèche, on l'introduit dans le four et on l'établit solidement sur des galets qui lui donnent une certaine mobilité. On recouvre toutes les parois saillantes de fonte avec des briques reliées à l'autel A (*Pl. II*, *fig*. 3) et au mur de brique D. On prend les mêmes précautions en fermant les ouvertures antérieures et postérieures de la sole. Dans la paroi postérieure on ménage un trou qui laisse passer la buse B d'un soufflet, buse qui a 1,6 centimètre d'ouverture, et un trou P carré de la forme des lingots par où ceux-ci seront introduits sur la coupelle au fur et à mesure que le niveau du bain métallique diminuera.

La paroi antérieure, qui ne se trouve pas indiquée dans

---

(1) Dimensions du cadre, longueur 52c,
largeur 26c,
profondeur 10c,

Dimensions de la coupelle, profondeur au centre... 6c,5,
épaisseur sur les bords.. 3c,

Diamètre intérieur de la buse 1c,6,

le plan de la *Pl. II, fig.* 3, sera également fermée, excepté au point précis par lequel les litharges vont s'écouler et qui correspond à une gouttière très-peu profonde creusée dans la matière même de la coupelle et au milieu de la paroi antérieure. Toutes ces dispositions sont communes à notre procédé et au procédé ordinaire de la coupellation continue de l'argent. Pour le platine, comme on a tout intérêt à coupeller à haute température, on restreindra autant que possible toutes les ouvertures qui peuvent laisser affluer de l'air dans le four ou sur le bain métallique et les refroidir.

La voûte du réverbère est percée en K d'une ouverture assez large, fermée par un tampon en terre réfractaire. Elle est utile pour l'introduction des masses volumineuses de litharge qu'on a souvent intérêt à refondre dans la coupelle, quand on craint que les litharges n'aient entraîné des grenailles de plomb platinifère.

Enfin la *Pl. II, fig.* 3, nous montre le foyer F et le second four dans lequel sont placés des manchons G, G destinés à la fabrication de l'oxygène et dont la description sera donnée plus loin.

On chauffe le four à la houille dans les premières heures, puis avec un mélange de bois et de houille, et enfin avec du bois seulement quand la coupellation est en train.

La coupelle étant ajustée et déjà chaude, on la remplit avec du plomb pauvre ou mieux avec des plombs platinifères d'une très-faible teneur qu'on obtient par le traitement des crasses, des cendres de l'atelier et dans l'appareil des creusets doubles qui est décrit un peu plus haut ou dans le four à manche dont il sera question un peu plus loin. Il est bon, en effet, d'imprégner la coupelle avec des litharges provenant de plomb presque pur. On n'introduit du plomb platinifère un peu riche que lorsque la coupelle est gorgée et que la litharge coule abondamment par la gouttière ménagée à sa partie antérieure. Lorsque le plomb pur est chaud, on donne en effet du vent, d'abord lente-

ment; puis on en augmente la vitesse au fur et à mesure que le plomb s'échauffe en brûlant, et on entretient le niveau de celui-ci en introduisant des lingots sur la sole. On les remplace bientôt par du plomb platinifère, et on conduit la coupellation en ne s'inquiétant ni de la chaleur qui peut être très-grande sans inconvénient, ni de la vitesse du vent qui peut être considérable sans danger à cause de la longueur excessive de la coupelle. La vague de litharge perd bientôt de sa hauteur au fur et à mesure qu'elle s'éloigne de l'extrémité de la buse, et elle ne conserve plus que l'intensité nécessaire pour déborder la coupelle et passer par-dessus la gouttière. Une opération de ce genre est bien plus facile à conduire qu'une coupellation de plomb argentifère, où la plus grande difficulté consiste à ne perdre que le moins possible d'argent par les fumées. Les fumées ne pourraient ici contenir que du platine *projeté* qui ne va jamais loin et resterait sur les briques de l'autel D, où on le recueillerait très-facilement quand même on aurait exagéré au delà de toute mesure la vitesse de la coupellation.

Peu à peu la coupelle se remplit d'un alliage peu fusible et qui exige enfin un bon coup de feu pour y maintenir la liquidité et l'oxydabilité : alors elle doit être à très-peu près pleine. On interrompt le vent de la buse B, on clôt hermétiquement toutes les ouvertures du fourneau, et on ouvre le registre de la cheminée qui, dans toute la durée de l'opération qui vient d'être décrite, doit être fermée aussi complétement que le permet l'entretien de la chaleur. On chauffe vivement au bois, et lorsque le bain est bien chaud, on y puise le platine plombifère avec une cuiller de fer chaude ou avec une grosse tige de fer froide à laquelle s'attache le métal qu'on en détache par un coup sec frappé sur sa poignée. On vide ainsi entièrement la coupelle, mais dans l'atmosphère oxydante du feu de bois, et on n'y laisse que quelques choux-fleurs de platine adhérents à la partie supérieure de ses parois latérales ou quelques globules de

platine plombifère. On n'a pas besoin de se préoccuper de ces petites quantités de matière qui enrichiront les plombs platinifères qu'on aura encore à y faire passer. En effet, dès que cette première coupellation est terminée, on peut emplir de nouveau la coupelle de plomb platinifère et opérer ainsi jusqu'à ce que la provision de plomb soit épuisée.

Quand on peut craindre que les litharges contiennent des grenailles, il est prudent, après une opération comme celle que nous venons de décrire, de les refondre toutes dans la coupelle encore rouge, en les introduisant successivement et au fur et à mesure qu'elles se liquéfient par le trou K. Lorsque le bain est bien liquide et la coupelle bien pleine de litharge, on y jette quelques morceaux de charbon dense comme le charbon de cornue à gaz (avec lequel on fait les éléments de pile) qui réduit un peu de plomb et facilite la réunion des grenailles. La litharge s'écoule par la gouttière au fur et à mesure qu'on en introduit, et cela avec une vitesse telle, que cette opération ne coûte presque rien tant en main-d'œuvre qu'en combustible. Mais elle ne doit être faite que lorsque l'on ne peut plus se servir de la coupelle, parce que celle-ci se remplit de fissures dans tous les points où elle a été mouillée par de la litharge, tandis que toutes les parties de sa paroi qui n'ont été touchées que par le plomb sont absolument intactes. Aussi la coupelle ne s'use-t-elle jamais que par sa partie supérieure. Quand on a fondu toutes les litharges, la coupelle en contient une couche plus ou moins épaisse, au fond de laquelle se trouve du plomb platinifère. On abat le feu, en retirant les grilles, on ferme toutes les ouvertures et le registre du fourneau pour laisser le refroidissement s'opérer avec lenteur. Quand le tout est froid, on trouve la coupelle pleine de litharge exfoliée, qui s'en retire sous forme d'écailles ou de larges lames transparentes,

et un culot de plomb platinifère qui ne présente aucune adhérence avec la cendre d'os.

On démolit la coupelle, on met de côté toute la terre d'os encore pulvérulente pour la faire resservir, et on réserve toutes les parties imprégnées de litharge, qu'on traitera un peu plus tard pour en retirer une petite quantité de platine qu'elle a absorbé. Nous reviendrons un peu plus loin sur ce traitement, à l'article qui concerne les crasses, cendres, balayures d'ateliers, etc.

Dans la coupelle qui nous a servi, nous avons introduit :

	kil.
Plomb pauvre..........	30,00
Plomb platinifère.........	36,58
Litharge recueillie.........	48,00
Platine plombifère obtenu...	13,50

(matière métallique adhérente à la coupelle peu considérable).

Le platine plombifère avait pour composition :

Platine.............	78
Plomb................	22
	100

Les litharges de cette opération ont été repassées par la coupelle pour en séparer quelques grenailles, et surtout pour réunir toute la matière platinifère adhérente à la coupelle : on a mis un peu de charbon sur la coupelle pour produire un peu de plomb, on a obtenu :

Litharge refondue....	58^{kil}
Plomb platinifère.....	$1^{kil},1$

contenant, Platine..... $62^{gr},4$

Ce qui indique bien que la quantité de grenailles emportées par les litharges a dû être absolument nulle.

Enfin, les litharges refondues pesant 36 kilogrammes, passées à l'appareil aux doubles creusets, *Pl. I, fig.* 8, avec le tiers de leur poids de sable et 5 grammes de charbon de bois par kilo ont donné du plomb, laissant à la coupelle un résidu qui ne pèse que les 0,0006 du poids de la litharge et qui consiste principalement en argent métallique et un peu d'iridium provenant des osmiures sans traces de platine.

Il faut conclure de cette opération qu'aucune partie du platine n'a été entraînée par les litharges, et que celles-ci, sur 20 kilogrammes de minerai, n'ont fait perdre qu'une quantité d'osmiure d'iridium égale au plus à 6 grammes, ce qui est absolument négligeable.

III° *Rôtissage.* — Le platine plombifère qui reste comme résidu de cette opération contient encore 22 pour 100 de plomb, quantité beaucoup trop grande pour qu'on puisse économiquement fondre et affiner l'alliage dans l'oxygène. Nous lui faisons subir préalablement une opération intermédiaire que nous appelons *rôtissage*, et qui peut s'exécuter de plusieurs manières.

A. On peut introduire le platine plombifère dans des coupelles de petite dimension à base carrée ou circulaire, faites exactement comme les coupelles d'essayeur, mais très-profondes et présentant 10 à 12 centimètres de diamètre intérieur. Ces coupelles, placées dans des moufles chauffés à haute température au moyen de la flamme et dans un four à réverbère, comme celui qui est figuré dans notre premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, *Pl. II, fig.* 4), sont portées au rouge-cerise clair, et quand elles sont arrivées à la température où le platine plombifère peut fondre, on introduit celui-ci par gros fragments et avec précaution, de manière à remplir entièrement la coupelle. L'oxydation du plomb s'effectue alors sur le métal fondu et aux dépens de l'air qu'appelle dans les moufles imparfaitement fermés le tirage de la cheminée, avec laquelle ces moufles communiquent

par les trous O, O' ménagés dans leurs parois. Le platine plombifère perd ainsi presque tout son plomb, qui s'imbibe en partie dans la coupelle, se volatilise en partie à l'état de litharge : il reste, après l'opération, du platine en choux-fleurs qui contient à peine 5 pour 100 de plomb, et qu'on peut fondre dans l'oxygène avec la plus grande facilité.

Bien souvent on trouve uniformément répandue à la surface du platine une poudre cristalline noire et pesante qui contient à l'état d'oxyde de rhodium RhO et d'iridiate de plomb IrO^2, PbO la presque totalité, sinon la totalité du rhodium et de l'iridium appartenant au minerai. Cette opération ainsi conduite peut être utilisée, comme nous le verrons plus tard, pour obtenir du premier coup, par nos méthodes de fusion, du platine pur et exempt des métaux qui l'accompagnent.

B. On peut encore opérer le rôtissage autrement. On se sert soit de coupelles en terre d'os, soit de morceaux de chaux parallélipipédiques et légèrement creusés; on les introduit dans un moufle dont on porte peu à peu la température jusqu'au rouge-cerise vif, après les avoir emplies avec le platine plombifère grossièrement concassé. Le plomb s'oxyde peu à peu à la surface des fragments, la litharge coule et se volatilise avant que la température soit assez élevée pour que le platine plombifère entre en fusion : cet affinage partiel et gradué se fait assez vite pour que le platine plombifère ne soit plus fusible désormais au moment où la chaleur est devenue maximum dans le moufle. L'alliage devient, après cette opération, aussi brillant que de l'argent : le platine qui est à la surface des morceaux grillés est presque pur et très-mou ; les parties centrales des fragments retiennent seules du plomb et d'autant moins que le rôtissage a été plus prolongé. La teneur moyenne en plomb de ces masses de platine rôti est d'environ 8 pour 100.

L'iridium et le rhodium ne se séparent plus dans ce pro-

cédé avec la netteté que nous avons souvent observée lorsqu'on coupelle à haute température des plombs platinifères qui restent fondus jusqu'à ce que la presque totalité du plomb ait disparu. Mais il arrive alors que les coupelles de chaux agissant par leur matière sur l'iridiate de plomb, le transforment en iridiate de chaux et oxyde de plomb. Aussi faut-il bien se garder de perdre les coupelles de chaux mises hors de service. On les délite lentement ou on les laisse se déliter à l'air et on les soumet au lavage; la chaux pure ou carbonatée est entraînée par l'eau, et la portion imprégnée de litharge et qui peut contenir de l'iridium reste au fond de la sébille ou sur l'augette. Cette chaux imprégnée de plomb et un peu iridifère sera ajoutée aux crasses et autres matières destinées à être passées à l'appareil des deux creusets déjà décrit (*Pl. I*, *fig.* 8). On aura bien soin également de recueillir les parties imprégnées de litharge des coupelles en terre d'os : un peu de plomb platinifère et surtout d'iridiate de plomb peut s'infiltrer dans leur substance. On évite toute chance de perte en les broyant et les traitant comme il sera dit à la page 52.

C. Enfin le mode de rôtissage le plus énergique consiste à chauffer le platine plombifère sur la sole d'un petit four à réverbère et en pleine flamme oxydante *de bois sec* dans les coupelles de cendres d'os ou de chaux dont on vient de donner la description. Au milieu de cette flamme, si le feu est bien conduit, l'oxydation marche avec une extrême énergie et les litharges se volatilisent ou s'imbibent dans les coupelles avec une grande rapidité. On peut même se passer de coupelles et rôtir directement sur une sole faite avec de la cendre d'os ou de la chaux fortement tassée. Un foyer de 40 centimètres de profondeur et de 27 centimètres de largeur avec un petit autel de 22 centimètres d'épaisseur suffit pour rôtir sur une petite sole de 40 centimètres carrés 40 à 50 kilogrammes de platine plombifère à la fois.

Nous ne donnerons ici, pour ne pas allonger ces descriptions déjà si nombreuses, aucun détail relatif à la construction de ces petits fours à réverbère dont l'usage devrait, selon nous, se répandre dans tous les laboratoires de chimie minérale. Leur construction d'après les cotes que nous venons de donner est si simple, que nous n'insistons ici que sur la commodité de ces appareils dont, au laboratoire de l'Ecole Normale, nous nous servons dans un très-grand nombre de cas. Nous y chauffons des tubes de porcelaine, des creusets de toute dimension. On pourrait y faire des essais de fer en grand nombre à la fois. Si quelques-uns de nos confrères voulaient utiliser notre conseil à ce sujet, ils pourraient consulter la planche de notre premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI, *Pl. II*, *fig.* 1). Le four à réverbère représenté avec ses cotes dans cette figure, et qui sert à faire de l'oxygène au moyen de bouteilles à mercure, est précisément celui que nous avons employé pour nos rôtissages, pour chauffer les appareils à deux creusets figurés dans la *Pl. I*, *fig.* 8, du présent Mémoire, enfin pour toutes les opérations dans lesquelles on emploie d'habitude le coke et un fourneau à vent. La flamme a cet énorme avantage de ne détériorer aucun des appareils qu'elle échauffe : les scories du coke sont au contraire très-dangereuses pour les creusets, les cornues en grès, les tubes de porcelaine, etc.

Le rôtissage à la flamme peut évidemment se faire d'une manière continue, à la condition qu'on chargera du côté du rampant de la cheminée les fragments de platine plombifère et qu'on les extraira du four lorsqu'ils auront été amenés progressivement jusque près de l'autel où la chaleur est maximum. Il est bien entendu que toute la substance de la sole imprégnée de litharge devra, lorsque la sole sera mise hors de service, être recueillie avec soin, broyée et mêlée aux crasses, scories, etc., destinées aux traitements à décrire ou déjà décrits pour en retirer le platine

ou l'iridiate de plomb qui s'y seraient fixés mécaniquement.

IV° *Fusion*. — La fusion du platine plombifère convenablement *rôti* est une opération très-facile et très-peu coûteuse, parce qu'elle peut se faire dans des fours à fusion continue construits en chaux, comme ceux que nous avons déjà décrits dans notre premier Mémoire. En effet, le platine plombifère n'exerce aucune action destructive sur les parois du four. La litharge qui s'y produit sous l'influence d'une température extrêmement élevée, en sort à l'état gazeux et n'a pas même le temps de mouiller les parois de la sole en contact avec le platine plombifère ou de la voûte qui est aussi chaude que le platine lui-même. Il s'en condense seulement de larges lames transparentes dans les parties du four que la chaleur n'atteint pas.

Le four dans lequel nous faisons ces fusions a été décrit dans notre premier Mémoire et il est représenté dans la *fig.* 7 de la *Pl. II* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI). Il doit être ajusté sur une monture en tôle mobile, au moyen d'une charnière autour du trou de coulée. Ainsi, si l'on veut bien se reporter aux deux *fig.* 7 et 9 de notre premier Mémoire, on aura dans la *fig.* 7 la disposition du four de fusion avec le trou fait dans la voûte pour introduire le platine; on aura dans la *fig.* 9 la dimension et la forme de la monture de ce four. On trouvera aussi dans le texte (p. 421, 423, 424) toutes les précautions à prendre pour fondre le platine. Elles sont les mêmes que pour le platine plombifère, si ce n'est qu'il faut toujours, pour celui-ci, maintenir la flamme du chalumeau oxydante, afin que le plomb soit chassé à l'état d'oxyde. On devra également introduire les fragments de platine à affiner, après les avoir un instant chauffés au rouge. On évite ainsi les projections de platine qui pourraient occasionner des pertes, si ces fragments étaient humides. Le fragment qu'on introduit tombe dans le bain métallique une fois que celui-ci est formé, y disparaît en développant des fumées jaunes

et fort épaisses de litharge : dès que ces fumées se sont un peu éclaircies, on met un autre fragment, et ainsi de suite jusqu'à ce que le four soit plein. On chauffe encore quelque temps après la fusion complète, parce que les flammes vertes indiquent encore dans le platine la présence d'un peu de palladium, peut-être même du cuivre, si l'attaque par la galène a été incomplète, parce que l'odeur d'osmium qui persiste après la disparition des flammes vertes indique la décomposition des dernières traces d'osmiure d'iridium qui ont résisté à la coupellation. Quand tous ces signes d'impureté ont disparu plus ou moins complétement, on coule le métal affiné dans une lingotière parallélipipédique faite avec quatre plaques de charbon de cornue assujetties au contact par du fil de fer. Le métal coulé dans du charbon ne donne pas de bons lingots; mais les lingotières en charbon sont très-maniables, peu coûteuses et, comme les lingots sont presque toujours destinés à la refonte, ce sont ces lingotières qu'il faut préférer dans cette opération intermédiaire.

L'entière disparition des flammes vertes et de l'odeur d'osmium n'aurait lieu, la plupart du temps, qu'après un chauffage très-prolongé, si on voulait l'obtenir dans ces fours à chaux qui se fendillent et dont les fentes se remplissent de litharges et d'oxydes volatilisés, que la flamme et la chaleur atteignent seulement au bout d'un temps fort long. Il vaut donc mieux couler le platine sans attendre que la flamme du chalumeau au sortir du four soit devenue tout à fait incolore, sauf à refondre le platine ainsi coulé. La fusion du platine est une opération si facile et si peu coûteuse, qu'on ne doit pas tenter de faire cette économie qui consisterait à affiner et à couler définitivement le métal du premier coup. Dans ce cas, il faudrait verser le platine affiné dans des lingotières en chaux dont nous donnerons plus tard la description.

Aussitôt que le four est vidé, on le remet dans la posi-

tion horizontale, et, comme pendant la coulée on a diminué la vitesse des deux gaz, on tourne les robinets pour rendre la vitesse primitive et on introduit de nouveau platine dans le four. On recommence ainsi cette opération aussi souvent que l'on veut. La seconde fusion, effectuée dans le même four en opérant sur les mêmes quantités de platine, consomme un volume de gaz presque moitié de ce qu'il faut pour la première opération, à cause de la lenteur avec laquelle la chaux s'échauffe à une profondeur convenable. Aussi faut-il calculer la grandeur de son four de telle sorte que la fusion complète de toute la provision de platine qu'on veut affiner s'opère en trois ou quatre opérations successives. En effet, un four à chaux bien construit et bien cerclé peut servir presque indéfiniment, à la seule condition qu'on n'interrompe pas les fusions et qu'on évite d'en froisser les parties saillantes avec les instruments qui servent à introduire le platine. Quand on le laisse refroidir après une ou deux manipulations successives, on peut le faire servir encore deux ou trois fois, mais à la condition de le conserver au milieu de la poussière de chaux vive. Il est vrai que nous n'avons jamais pris tant de précautions pour la conservation de ces appareils qui se fabriquent si facilement et dont la matière a si peu de valeur.

Quand la chaux est siliceuse, elle s'altère un peu à la haute température que le gaz et l'oxygène développent par leur mélange : l'intérieur des creusets devient noir en s'imbibant en même temps d'un peu de litharge, d'oxyde de cuivre ou même d'oxyde de fer qu'on a introduits dans les fusions ou qui se trouvent dans la chaux. La matière devient spongieuse et quelques globules de platine pourraient bien s'y perdre. Après chaque opération du genre de celles que nous venons de décrire, on doit démonter le four, le déliter lentement ou laisser se déliter à l'air la chaux dont les morceaux sont colorés par le feu, les broyer finement

et les laver pour retrouver les petites grenailles qui échapperaient à la recherche directe. Le résidu du lavage doit être traité par l'acide muriatique bouillant, qui laisse ces petits globules parfaitement brillants et prêts à être ajoutés à une fonte nouvelle.

Nous avons toujours effectué nos fusions en faisant entrer la flamme sortant du four dans un tuyau de poêle, horizontal sur une longueur de 50 centimètres, puis vertical et communiquant avec une cheminée d'un bon tirage, qu'on modérait d'ailleurs au moyen d'un petit registre à charnière placé dans la partie verticale du tuyau. Tout le plomb volatilisé, tout l'acide osmique sortaient par cette voie du petit laboratoire où nous opérions et où nous n'avons jamais été incommodés par les vapeurs métalliques toutes les fois que nous avons usé de cet excellent moyen de les expulser. Nous avons ensuite retrouvé dans la partie horizontale de notre tuyau un grand nombre de petits globules microscopiques de platine mêlé à de la litharge. On retrouve aussi dans cette poussière métallique fort lourde, mais dont une partie à cause de sa ténuité va fort loin, du palladium, de l'argent et même de l'or. Le platine est projeté quelquefois en globules extrêmement fins pendant la combustion du plomb, mais surtout lorsqu'en tournant brusquement le robinet de gaz de l'éclairage, on rend subitement, et sans le vouloir, l'atmosphère du four réductrice. On voit alors au sein de la masse métallique un bouillonnement général, venant sans doute du déplacement de l'oxygène dissous dans le bain et qui ne peut plus s'y maintenir dès que la composition du gaz change à la surface du platine et surtout quand cette atmosphère devient réductrice. Les autres métaux, palladium et or venant du minerai, sont volatilisés ainsi que l'argent introduit par la galène qui n'en est jamais exempte.

Pour estimer la quantité d'oxygène exigé par l'affinage du platine plombifère dans les plus mauvaises conditions,

nous avons soumis à l'expérience une matière dont la composition était :

Plomb	13,2
Platine	86,8
	100,0

Nous en avons employé 2^{kil},259, que nous avons fondus en une fois en dépensant 380 litres d'oxygène, avec une vitesse (insuffisante) de 300 litres à l'heure. La composition de cet oxygène était :

Acide carbonique	0,7
Azote	8,2
Oxygène	91,1
	100,0

La quantité d'oxygène nécessaire pour fondre et affiner 1 kilogramme de plomb platinifère est donc en maximum de 133 litres.

En continuant à opérer la fusion dans le même four, on descend à une consommation de 100 litres par kilogramme en maximum.

V° *Traitement des crasses, des scories et autres produits platinifères.* — Ces produits, d'origine diverse, sont assez nombreux ; on obtient principalement :

1° *Crasses sulfurées* provenant du traitement incomplet du minerai par la galène. Ce produit doit provenir d'accidents faciles à éviter : il contient en quantités variables :

Sulfure de plomb.
Sulfure et oxyde de fer.
Sulfure de cuivre.
Grenailles de plomb platinifère ?
Quelques grains de minerai?

2° *Crasses oxydées*, produit régulier de fabrication :

Oxyde de plomb Oxyde de fer Oxyde de cuivre	dominants,
Silice Chrome Titane Alumine Zircone, etc.	en petites quantités,
Grenailles de plomb platinifère.	

3° Débris des creusets d'essai, matières siliceuses et plombeuses où l'on peut supposer un peu de platine.

4° Débris de coupelles en terre d'os imprégnées de matières métalliques ; ils renferment :

Chaux,
Phosphate de chaux,
Litharge,
Platine plombifère en petite quantité.

5° Débris de coupelles en chaux, poudre enrichie par le lavage et contenant :

Chaux,
Litharge,
Platine fortement iridié en petite quantité.

6° Balayures d'atelier renfermant du platine, du plomb platinifère, du minerai et en général toutes les matières qui sont traitées soit directement, soit indirectement dans la fabrication.

7° Cendres des foyers d'essai ou de fabrication dans lesquelles un accident à introduit des matières platinifères. On les lave préalablement et on ne conserve que les parties les plus lourdes restées dans la sébille.

8° Débris de fours en chaux imprégnés de matières

oxydées par l'affinage du platine. Un lavage fait avec soin après pulvérisation et un traitement par un peu d'acide muriatique bouillant en sépare d'abord du platine métallique pur qu'on réserve pour la fonte directe et des substances oxydables très-nombreuses dans lesquelles on trouve :

Silice Chaux Fer	beaucoup,
Chrome Cuivre Plomb	un peu.

A. *Traitement des crasses et des matières riches en platine.* — On les mêle avec :

Litharge	200
Sable	100

on y ajoute une quantité de litharge et de charbon de bois pulvérisé (1 de charbon fournit 30 de plomb) nécessaires pour produire la quantité de plomb dont on a besoin et on les passe à l'appareil à double creuset de la *fig.* 8, (*Pl. I*) décrit à la page 28. Quand on veut y mêler les débris de coupelles d'os, on fait un dosage particulier pour ces matières et qui se compose de :

Coupelles d'os imprégnées	1000
Verre concassé	2000
Charbon de bois	17

Ce mélange doit être ajouté au premier dans la proportion de 2 de celui-ci et de 1 au plus du second. Le tout devient extrêmement fusible.

En général le phosphate de chaux des coupelles enlève de la fusibilité à ces matières, et il est bon de faire préalablement un essai sur 100 grammes de ces substances prises

régulièrement dans la masse totale et qu'on fond dans un petit creuset de terre. On observe :

1° La quantité de plomb produite, d'après laquelle on se règle pour la proportion de charbon à ajouter. Ce plomb est coupellé à part et indique la richesse totale en platine.

2° La fusibilité du mélange, d'après laquelle on détermine la quantité de litharge à faire entrer dans le lit de fusion.

3° L'état du creuset : s'il est attaqué, on augmente la dose de sable siliceux : on en met une quantité telle, que le creuset ne soit plus altéré et que la matière conserve sa fusibilité (1).

4° On voit le mélange se boursoufler pendant la fusion et on est guidé par cette expérience préliminaire sur les quantités de matières qu'il faut introduire à la fois dans le creuset supérieur (*Pl. I*, *fig.* 8), pour qu'elles ne puissent pas passer par-dessus le bord de ce creuset.

Dans une fabrication régulière et après une expérience de quelques mois, tous les dosages devraient devenir définitifs et ces essais préliminaires n'auraient plus d'utilité. Nous avons dû cependant nous astreindre à les exécuter un grand nombre de fois pour arriver à fixer les proportions du lit de fusion indiquées ci-dessus, lesquelles d'ailleurs pourront être modifiées par la suite.

Pour donner une idée de la manière dont on exploite pour platine les fonds de coupelles imprégnées de litharge et renfermant un peu de plomb platinifère dans les fentes qui s'y forment, nous détaillerons le traitement au moyen duquel nous avons extrait ce que pouvait contenir de précieux la grande coupelle qui a servi à toutes nos opérations :

---

(1) La litharge mêlée au tiers de son poids de sable siliceux n'attaque plus les creusets.

La coupelle a été broyée, les parties imprégnées pulvérisées pesaient	kilogr. 10,200
On y a ajouté verre concassé	20,000
Litharge refondue (1)	32,000
Sable siliceux	11,000
Charbon	0,240
Le tout mélangé et passé à l'appareil des deux creusets a donné : plomb platinifère	2,800
Ce plomb sur . . . $19^{gr},40$	
Donne à l'essai : platine fondu . . . $0^{gr},72$	
Soit pour les 10 kilogrammes de coupelle imprégnée : platine	0,1039

B. *Traitement des scories, litharges, débris de fabrication et autres matières très-pauvres en platine.* — Nous avons songé à utiliser les procédés de fabrication du plomb en four à manches pour traiter des matières très-pauvres en platine et ne valant pas même le passage au travers de l'appareil à double creuset de la *fig.* 8 (*Pl. I*) : tous les fragments de creusets qui ont servi à faire nos essais de platine et qui ont été touchés par de la litharge, tous les débris de sole, de four, de briques vitrifiées par de la litharge provenant de plomb platinifère. Cette matière hétérogène, soit pulvérulente, soit concassée en morceaux de la grosseur d'une noix, a été mêlée avec son poids de verre, un peu de calcaire et de chaux fluatée et passée à un petit four à manche dont la cuve carrée (voyez *Pl. I*, *fig.* 12) avait 30 centimètres de côté. Nous ne décrirons pas ici la construction de ce four à manche, qui ressemble exactement, aux dimensions près, à ceux qui servent pour le traitement des galènes et des cendres d'orfèvre. Quand on voudra en faire construire un semblable, on réduira dans les proportions convenables les

(1) Cette litharge renfermait 10 grammes d'un mélange d'argent et d'iridium, elle provenait d'une opération déjà décrite plus haut (p. 41).

dimensions des fours à manche ordinairement employés. Le vent fourni par un bon soufflet de forge était donné sans trop de ménagements, à cause du peu d'importance qu'il y a ici à volatiliser un peu de litharge ou à en faire passer dans les scories.

Ce four à manche nous a donné des scories à peu près dépouillées de plomb, du plomb platinifère et de la fonte de fer platinifère.

Le plomb platinifère a été coupellé avec des matières plus riches.

Les fontes platinifères sont très-curieuses par leur composition et à cause de ce fait remarquable que le plomb et le fer étant en contact avec du platine, celui-ci s'allie de préférence avec le platine. Cette fonte contenait :

Fonte de fer p. d.	78,4
Platine.	21,6
	100,0

Pour en extraire le platine, on la mêle avec de la litharge et du sable, après l'avoir pulvérisée, car elle est très-cassante, et on la passe à l'appareil aux deux creusets (*Pl. I, fig.* 8). Voici la composition de la matière soumise à la scorification :

Fonte.	500	1
Litharge.	3250	6,5
Sable.	750	1,5

On a obtenu	Plomb.	1615 grammes
contenant	Platine. . . .	108,1

Le platine ainsi obtenu était singulièrement pur et doux : il contenait :

Platine p. d.	99,75
Iridium	traces.
Rhodium.	0,25
	100,00

Il se conduisait au laminoir et à la filière comme le cuivre le plus pur et le plus ductile.

Il est résulté de cette expérience qu'en réunissant tous les matériaux qui ont servi pendant près de huit mois à nos recherches, matériaux enrichis par les accidents de toute sorte auxquels nous avons été exposés comme tous les praticiens, nous n'avions laissé dans nos creusets, dans nos cendres, dans nos fours, etc., que 166 grammes de platine, en opérant sur 32 kilogrammes de minerai, 16 kilogrammes de platine de monnaie et 8 kilogrammes environ d'iridium impur. Et encore chacune de ces matières ayant subi plusieurs fois les mêmes traitements au commencement de notre travail et à propos d'essais infructueux, il nous est permis de considérer ces 166 grammes comme provenant du traitement de plus de 80 kilogrammes de platine. Il est clair qu'un tel résultat est la conséquence des propriétés précieuses du platine et des métaux utilisables qui l'accompagnent.

C. *Petit four à manche pour essai.* — Nous croyons devoir placer ici la description d'un petit appareil très-commode qui nous a servi à faire sur une échelle moyenne quelques essais sur les matières que nous avons traitées ensuite par le fourneau à manche.

On prend un creuset de 35 centimètres de hauteur et de 12 centimètres de largeur (voyez *Pl. 1, fig.* 13), on tasse un peu de cendres d'os dans sa partie inférieure pour lui faire un fond plat incliné et on perce deux trous, l'un à l'opposé de l'autre, mais non pas sur le même plan horizontal. L'un d'eux doit être placé juste au niveau inférieur du plan de cendres d'os, l'autre à 2 ou 3 centimètres au-dessus du premier. On fait arriver par le trou le plus élevé la buse d'un soufflet de lampe d'émailleur et on emplit le creuset entièrement de menu charbon de bois allumé. On donne le vent, et quand le charbon baisse, on charge alternativement avec du charbon de bois menu et avec les matières plombeuses à

fondre réduites en petits fragments et mêlées grossièrement avec une forte proportion de borax. Bientôt, par le trou resté libre en face de la tuyère, on voit couler du plomb et une scorie liquide, et qui pour cela doit renfermer encore de la litharge combinée au borax fondu et en assez grande proportion. On peut avoir ainsi des scories fusibles à 400° ou 500°, qu'on recueille dans un petit creuset chaud et au fond desquelles le plomb platinifère se rassemble parfaitement. On conçoit bien en effet que la scorie soit chargée d'oxyde de plomb à cause du peu de largeur du creuset au point où le vent arrive en grande abondance par rapport au combustible à brûler et aux matières à fondre. Nous recommandons ce petit appareil aux chimistes qui s'occupent de métallurgie : il est très-commode pour des essais de ce genre. On peut encore l'employer parfaitement pour faire des attaques de silicates par les alcalis. On charge alors le silicate en petits fragments avec la quantité de carbonates de soude et de chaux nécessaires pour obtenir un verre très-fluide et soluble dans les acides. Quelques kilogrammes d'un pareil verre s'obtiennent en très-peu de temps et sans perte de matière.

En résumé, les opérations que nous venons de rapporter se composent pour l'exploitation du platine :

1° De l'attaque sur une coupelle ou sole en terre d'os du minerai par la galène, ce qui donne du plomb platinifère et des *crasses* ;

2° De la coupellation du plomb platinifère sur cette sole même ou sur une coupelle spéciale, cette dernière s'exécutant sur la matière d'un certain nombre d'attaques ;

3° Du rôtissage des lingots de platine coupellé, opération qui s'exécute à la fois sur les produits d'un certain nombre de coupellations ;

4° De la fusion du platine plombifère ;

5° Du traitement dans l'appareil à deux creusets des *crasses* provenant des attaques. Cette opération s'applique

en une seule fois aux produits d'un grand nombre d'attaques.

6° Après une campagne, il est bon de passer au four à manche tous les débris, cendres, balayures d'ateliers, etc., contenant de la litharge, du plomb, du platine ou pouvant en contenir.

7° Enfin le même four à manche transformé en four à révivification pourra réduire en plomb marchand de très-bonne qualité toutes les litharges et les scories riches provenant des coupellations et des fusions dans l'appareil aux deux creusets. Ce plomb devra correspondre à très-peu près au métal contenu dans la galène employée et couvrira par sa valeur une partie des frais d'extraction du platine.

§ IV. — *Fusion directe des minerais de platine.*

Nous avons donné dans notre premier Mémoire (1) quelques détails sur le mode de fabrication du platine par un procédé de fusion directe qui laisse dans le métal affiné tout l'iridium et tout le rhodium que contient le minerai et qui en expulse le fer, le cuivre, le palladium, l'or, l'osmium et le sable. Nous avons expérimenté cette fois-ci sur une plus grande échelle et sur le minerai de l'Oural. La simplicité de ce procédé est telle, que nous avions seulement à faire une vérification des résultats déjà acquis et à constater quelques résultats numériques pour établir le prix de revient du platine ainsi obtenu.

1° *Essai du minerai.* — Dans une usine où serait établie l'extraction du platine par ce procédé, il serait essentiel d'avoir un mode d'essai expéditif fondé sur l'emploi exclusif des moyens qui servent à la grande fabrication. On peut, en effet, par la fusion directe, obtenir en moins d'une heure la teneur exacte d'un minerai en platine et iridium, en opérant comme il suit :

---

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 489-491.

On prend un petit four en chaux de la forme indiquée dans la *fig.* 8 de la *Pl. II* (t. LVI) qui accompagne notre premier Mémoire, et ayant à peu près 5 à 6 centimètres de diamètre intérieur et 3 centimètres environ de profondeur; on y introduit 100 grammes de minerai choisi au milieu de la masse dont on veut avoir la composition moyenne et qu'on mêle avec 2 à 3 grammes de chaux vive broyée et criblée en fragments de la grosseur d'un grain de millet. On y plonge la flamme du chalumeau à oxygène et gaz de l'éclairage, et on porte peu à peu la température jusqu'au maximum en donnant toujours un petit excès d'oxygène. Le minerai entre bientôt en fusion, et, s'il a été mis en tas conique juste au-dessous du dard du chalumeau, on le voit se réduire en une ou plusieurs petites masses à la surface desquelles se produit une oxydation très-vive et une scorification très-rapide. Le fer et le cuivre brûlent et il se forme un ferrite de chaux liquide qui pénètre bientôt dans les parois du four violemment échauffées. La flamme qui sort de l'appareil et qu'il faut diriger dans une cheminée d'un bon tirage, se colore fortement par suite de la présence de l'osmium et des métaux volatils que contient le minerai. On continue la fusion jusqu'à ce que l'odeur de l'osmium ait presque complétement disparu, en ayant soin de rendre de temps en temps la flamme un peu réductrice pour faciliter l'expulsion de l'osmium. On laisse refroidir le four, on enlève facilement tout le platine adhérent à la voûte qu'on gratte, en faisant tomber la poussière dans un vase contenant de l'acide muriatique. On fait bouillir également avec de l'acide muriatique concentré toutes les parties du four imprégnées de scorie et qu'on pulvérise. L'acide sépare une grande quantité de silice, de l'étain, et dissout de la chaux, du fer, du cuivre et du chrome. On lave les globules de platine avec de l'eau, on les sèche et on les refond dans un second four un peu plus petit, où l'affinage se termine et dans lequel on trouve un bouton de platine iridifère arrondi

et qui doit se détacher facilement de la sole, laquelle ne doit pas être attaquée. Cette seconde fusion étant prolongée jusqu'à complet affinage, il arrive souvent que la chaux est encore imprégnée de scories. On enlève le platine qu'elle contient et qui est adhérent à la voûte avec les précautions qui viennent d'être indiquées, on le refond une troisième fois dans un four qui doit rester complétement intact et on le pèse avec les grenailles adhérentes à la voûte.

Le plus souvent il est inutile de toucher au platine qui s'est projeté contre la voûte du four. On met celle-ci avec précaution sur une plaque de tôle propre, afin d'éviter de perdre quelque parcelle de platine, et on change seulement la petite sole ou partie inférieure du four dont on extrait avec soin tout le platine par la pince et par l'acide muriatique. A la dernière fusion seulement on ajoute au bouton de platine qu'on trouve sur la sole tout le platine projeté sur la voûte, qu'on racle au-dessus d'un vase contenant de l'acide. On réunit tous les globules purifiés par l'acide muriatique bouillant et on les pèse avec le culot principal. Cette petite voûte peut servir ainsi un grand nombre de fois, aussi bien que la sole de la dernière opération. Il suffit de les conserver au milieu de petits fragments de chaux vive. Le platine obtenu doit être très-malléable, quoiqu'un peu plus dur que le platine pur ordinaire.

Il faut avoir bien soin de laver à l'eau distillée les boutons de platine qu'on a fait bouillir avec de l'acide muriatique, parce qu'ils sont quelquefois creux à l'intérieur par suite du retrait du métal au moment de sa solidification, et de les faire chauffer jusqu'au rouge avant de les peser pour que l'eau de lavage ne reste pas dans ces cavités.

En traitant ainsi le minerai n° 3 en gros grains restés sur les tamis et dont il a été question à la p. 9 de ce Mémoire, on lui a trouvé une teneur en platine, iridium et rhodium, de 85 pour 100. C'est de cette manière qu'a été établie sa richesse.

Sa composition est d'ailleurs, comme on sait :

Platine........	94,7
Iridium	5,7
Rhodium......	0,3
	100,0

II° *Traitement du minerai.* — Le traitement du minerai est calqué sur le mode d'essai que nous venons de décrire. Les vases employés sont d'ailleurs les mêmes.

A. *Première fusion.* — On se servira d'un four en chaux de la forme indiquée dans la *fig.* 7 de la Planche de notre premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI). On ajustera ce four sur la plate-forme à vis de pression figurée dans la Planche jointe au présent Mémoire (*Pl. I, fig.* 5), on mélangera le minerai avec 2 à 5 pour 100 de chaux criblée de la grosseur d'un grain de millet, et quand le four sera bien rouge à l'intérieur, on y versera ce mélange par portions de 100 à 200 grammes chaque fois et au fur et à mesure de la fusion en l'introduisant dans le four au moyen de l'ouverture T (t. LVI, *Pl. II, fig.* 7), pratiquée dans la voûte et qu'on refermera sur-le-champ avec un bouchon taillé dans de la chaux caustique. Quand on aura ainsi fondu et en partie affiné 3 à 4 kilogrammes de platine, on coulera le métal soit dans de l'eau pour le grenailler, soit dans une lingotière très-plate dont les parois seront faites avec du charbon de cornue. La largeur de cette lingotière devra être d'un demi-centimètre environ, pour que la plaque de platine puisse être facilement cassée ou laminée.

Le four étant ainsi vidé de platine, on recommence l'opération en introduisant du minerai par l'ouverture de la voûte et en fondant et affinant indéfiniment jusqu'à ce que les parois de la sole soient complétement imprégnées et corrodées par la scorie. On remplace cette sole par une

autre, la voûte pouvant d'ailleurs servir fort longtemps. Le métal de première fusion ainsi obtenu est loin d'être pur, il est souvent cassant à cause du fer, du cuivre et de l'osmium qu'il retient encore. Il est composé de :

Platine...............	91,5
Iridium..............	6,9
Rhodium...........	0,4
Cuivre...............	0,8
Fer.................	0,5
	100,1

Nous avons très-souvent grenaillé du platine, et ce n'est pas une opération plus difficile que si l'on agissait sur de l'argent; il faut, pour le platine comme pour l'argent, prendre les mêmes précautions. Le vase en tôle dont on se sert devra avoir au moins 1 mètre de hauteur et être plein d'eau, le filet de platine fondu qu'on y verse pourra d'ailleurs être aussi volumineux qu'on voudra. Pendant cette opération on pourra constater le dégagement d'une grande quantité de gaz facile à enflammer avec explosion au moyen d'une feuille de papier allumé. C'est un mélange d'hydrogène et d'oxygène provenant de la dissociation de l'eau. Si l'on coulait du platine dans de l'eau sous une faible épaisseur, le platine pouvant traverser sans se solidifier plusieurs décimètres d'eau, et les grenailles se soudant au fond du vase où on les reçoit, donneraient, comme nous l'avons vu souvent, une masse dure et compacte très-difficile à diviser pour une seconde fusion. Bien plus, les gaz explosifs pourraient s'allumer dans le sein même de l'eau et donner lieu à une explosion assez violente et occasionner des pertes de platine, comme cela nous est arrivé une fois. Les mêmes accidents peuvent se produire quand on grenaille de l'argent, et on les évite pour le platine comme pour l'argent en donnant à la colonne d'eau que traverse le métal fondu une hau-

teur d'un mètre au moins, comme nous l'avons recommandé plus haut.

La dépense en oxygène dans cette première opération est assez difficile à évaluer, d'après nos expériences, à cause de leur imperfection. Nous avions compté sur notre habitude de manier le chalumeau, habitude acquise par plusieurs années d'exercice; et malheureusement quelques mois d'interruption dans nos expériences avaient suffi pour nous l'enlever presque entièrement. On en jugera par le résultat suivant qui a été obtenu dans la première tentative que nous ayons exécutée sur les minerais envoyés par le Gouvernement russe.

Diamètre intérieur du four............	14 cent.
Profondeur de la sole..................	4
Minerai grossier et passé au tamis (n° 2)..	3^{kilogr}.
Chaux vive en petits grains............	100 grammes.
Oxygène dépensé....................	823 litres.
Vitesse moyenne de l'oxygène à l'heure..	398 »
Oxygène pour 1 kilogramme de minerai..	235 »

Une seconde opération faite dans un four de même capacité nous a donné :

Minerai grossier et passé au tamis (n° 2).....	3^{kilogr}.
Oxygène dépensé.........................	561 litres.
Vitesse moyenne à l'heure................	600 »
Oxygène dépensé pour 1 kilogr. de minerai..	187 »

La composition de l'oxygène employé dans les deux opérations et extrait du manganèse était la même. Il contenait en volumes :

Acide carbonique..........	0,5
Azote....................	9,1
Oxygène.................	90,4
	100,0

Cette seconde opération, incomparablement meilleure

que la première, à cause de la moindre dépense en oxygène et surtout du degré d'affinage du platine, doit être considérée néanmoins comme donnant encore un maximum. Si, en effet, dans le four qui était chaud après la coulée, on avait introduit de nouveau minerai, la quantité d'oxygène nécessaire pour exécuter cette seconde opération aurait été considérablement diminuée.

Cependant nous admettrons le chiffre de 200 litres par kilogramme de minerai pour établir le prix de revient de cette première fusion.

On remarquera que dans la première opération nous n'avons marché qu'avec une vitesse de 398 litres à l'heure, tandis que dans la seconde nous avons été jusqu'à 600 litres. C'est une des causes auxquelles nous attribuons la différence entre les deux consommations d'oxygène. Depuis cette expérience, nous avons toujours dans des fours de 14 centimètres de diamètre fait marcher l'oxygène avec une rapidité encore plus grande.

Si on opère sur de plus petites quantités, la dépense va, bien entendu, en augmentant. Ainsi pour la fusion de minerai de platine, n° 2 .... 1^{kilogr}, 202
Nous avons consommé, oxygène.......... 349 litres.
avec une vitesse de.......................... 600 »
Oxygène pour 1 kilogramme.............. 290 »

La composition de l'oxygène était pourtant meilleure, car il contenait :

Oxygène..............	94
Azote................	6
	100

Aussi pour de plus grandes masses de platine la consommation de ce gaz serait-elle bien diminuée.

Au surplus la manière de conduire le feu et d'introduire le minerai influent considérablement sur des opérations de

cette nature qui, on le conçoit facilement, ne pouvaient être répétées très-souvent par nous : la matière nous aurait bientôt manqué et nous devions la conserver pour des expériences qui nous paraissaient à l'avance plus douteuses dans leurs résultats et dont nous avons déjà donné la description. Ainsi il faut peu de gaz et peu de chaleur pour commencer l'échauffement du four et du platine; il faut activer la combustion et donner le plus de chaleur possible, quand la fusion commence. Enfin, il ne faut introduire du minerai nouveau que lorsque le bain métallique est bien formé et chauffé au delà de son point de fusion.

Voilà quelques-unes des remarques que notre pratique nous permet de consigner ici : mais il en est d'autres, un peu vagues par leur nature et dont il serait impossible de parler dans un Mémoire scientifique : une expérience de quelques jours suffira pour les enseigner à un praticien intelligent.

Toutes les flammes qui sortent de ces petits foyers doivent être soigneusement envoyées dans un tuyau en tôle, communiquant avec une cheminée d'un bon tirage. Les fumées pourront être recueillies de temps en temps : elles devront contenir de très-petits globules de platine, entraînés mécaniquement, dont la quantité est presque inappréciable dans chaque opération, mais qu'on retrouve intégralement à 1 ou 2 décimètres de la bouche du four, un peu d'or volatilisé, si le minerai en renferme, enfin du palladium et de l'osmium.

B. *Deuxième fusion et affinage.*— On a intérêt à ne pas compléter l'affinage du minerai de platine dans le premier four à cause de la déformation de la sole sous l'influence de la scorie, et de la plus grande difficulté qui en résulte pour maintenir toutes ses parties à la même température. Aussi vaut-il mieux couler le métal dès qu'il est aux trois quarts affiné et surtout bien fondu dans toutes ses parties. On obtient le métal de première fusion soit à l'état de grenailles, soit à

l'état de plaques minces cassantes ou malléables, en tous cas, faciles à mettre ou en fragments ou en lames épaisses et découpées en lanières.

On se sert d'un four de grand modèle dont la voûte est percée d'un trou, si on introduit de la grenaille, ou tout à fait pleine, si on a des plaques à fondre. Dans ce dernier cas, on fait entrer le platine laminé par l'ouverture placée en avant du four par laquelle sortent les flammes. On laisse bien s'échauffer le four, on y met un peu de platine qui doit être bien fondu avant qu'on en ajoute d'autre, et, le four étant rempli, on ne coule que lorsque les flammes sont sans odeur et sans couleur. Le métal est alors moulé avec les précautions qui seront indiquées un peu plus loin, à l'article de la fusion des minerais de platine (p. 88). Cette première opération doit être suivie de plusieurs autres semblables, afin de profiter de la chaleur qui a pénétré les parois du four. C'est une source d'économie considérable, qu'il faudra bien se garder de négliger dans le cours d'une fabrication régulière. On en verra l'importance à l'article auquel nous renvoyons à propos de la fusion de grandes masses de platine.

Une seconde fusion de platine, opérée sur une matière mal affinée, nous a donné les résultats suivants :

	I.	II (1).
	kil	kil
Platine grenaillé...............	5,075	5,745
Quantité d'oxygène employée........	946lit	1034lit
Vitesse moyenne à l'heure.............	800	740
Oxygène employé pour 1 kil. de minerai.	186	180

(1) Cette seconde opération a été faite comme la première avec un four froid. Nous n'avons jamais eu assez de matière pour faire plusieurs opérations de ce genre l'une à la suite de l'autre : mais nous verrons qu'elles présentent alors une grande économie de combustible.

Composition de l'oxygène.

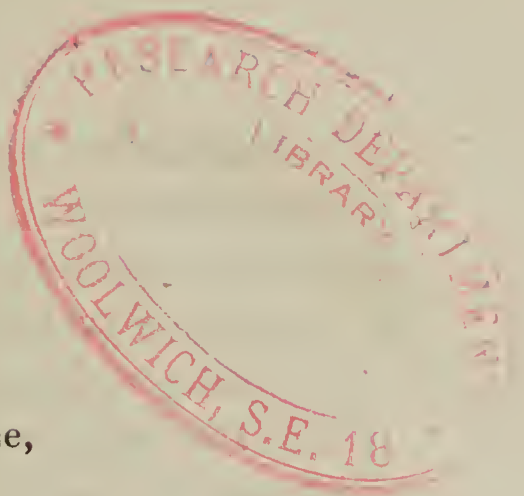
	I.	II.
Azote	8,2	9,1
Acide carbonique	0,7	0,5
Oxygène	91,1	90,4
	100,0	100,0

Nous admettrons un maximum de 200 litres d'oxygène pour opérer la fusion et l'affinage définitifs du platine extrait directement des minerais.

A la suite de cette seconde opération la sole du four doit être très-peu attaquée, le métal doit être très-malléable et propre à tous les usages auxquels on destine le platine préparé par les procédés ordinaires.

Cependant, par précaution, nous avons toujours fondu trois fois le platine allié après l'avoir laminé, et la quantité d'oxygène employé dans cette dernière opération peut être estimée à 100 litres, de sorte que, pour fondre et affiner 1 kilogramme de minerai qui donne 80 pour 100 de platine, il faut de 400 à 500 litres d'oxygène au maximum.

IV° *Traitement des débris de fours à fusion.*—Les fours qui ont servi à la fabrication d'une grande quantité de platine et surtout à la première fusion du minerai sont fortement imprégnés de scories : leur surface est criblée de cavités souvent assez profondes, dans lesquelles un peu de matière métallique pourrait échapper aux recherches directes. On commence par enlever toutes les parties intactes de la chaux, et on pulvérise les parties imprégnées ou seulement celles qui sont en même temps imprégnées de scories et fissurées; on les lave à l'eau et on obtient une poudre pesante, composée de petits globules de platine qu'on fait bouillir avec quelques décilitres d'acide muriatique ordinaire pour en dégager toutes les matières scoriacées qui pourraient y rester attachées.



Ces scories sont composées de :

Silice,
Titane,
Sesquioxyde de fer,
Alumine,
Sesquioxyde de chrome,
Zircone,
Chaux,
Magnésie.

On n'y trouve aucune trace des métaux précieux qui accompagnent le platine. Leur dissolution dans l'acide muriatique est accompagnée souvent de la séparation d'une matière cristalline dont l'examen sera fait plus tard.

On voit que cette méthode directe est si simple, qu'on est tenté de l'adopter à l'exclusion de toute autre. Son seul inconvénient consiste dans la destruction des fours en chaux dont le prix cependant doit être considéré comme très-minime, à cause de la valeur intrinsèque très-faible de la chaux cuite et de la facilité avec laquelle cette matière se travaille, soit sur le tour, soit avec les outils ordinaires, la scie, le ciseau, la mèche, les forets, etc. C'est en effet une matière en même temps tenace et molle.

CHAPITRE II.

TRAITEMENT DES MINERAIS PAR VOIE MIXTE.

On a exposé partout et dans tous ses détails la méthode que Wollaston a introduite dans l'art de la préparation du platine ; mais on connaît moins les procédés qu'emploie encore aujourd'hui la Monnaie de Russie. Nous allons les décrire sommairement, d'après les détails que nous devons à l'obligeance de M. Lissenko, capitaine au corps impérial des Mines de Russie.

On tamise le minerai, ou *platine brut*, comme on l'appelle à la Monnaie de Saint-Pétersbourg : les grains restés

sur le tamis sont passés au mortier de fonte et pulvérisés. Plus la poudre ainsi obtenue est fine, plus l'attaque par les acides sera facile et plus la quantité d'acide nécessaire à la dissolution sera diminuée.

On traite ordinairement 8 à 10 pouds de platine brut (128 à 160 kilogrammes) à la fois, et on les distribue dans de grandes capsules de porcelaine placées sur un bain de sable : les capsules sont recouvertes d'un couvercle muni de trous pour empêcher les pertes : elles contiennent chacune 5 kilogrammes de platine brut, sur lequel on verse 8 kilogrammes d'eau régale faite avec 1 partie d'acide nitrique à 35° Baumé et 3 parties d'acide muriatique à 20°. Dans les premiers moments la réaction s'établit d'elle-même, et la dissolution s'effectue à froid ; mais bientôt il faut chauffer, ce que l'on fait pendant trois jours consécutifs, depuis 6 heures du matin jusqu'à 8 heures du soir. La première eau régale est alors épuisée, on décante la dissolution de platine, on lave le résidu avec un peu d'eau, et l'on verse une nouvelle quantité d'eau régale dans les capsules : quand l'acide est encore saturé, on le remplace par de l'eau régale fraîche, jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus rien. Ce procédé d'attaque nous semble inférieur à celui qui est adopté aujourd'hui en France et en Angleterre, et qui consiste à placer l'acide dans un pot de terre cylindrique, fermé à sa partie supérieure par un couvercle percé de deux trous munis de tubes : par l'un on verse l'acide, par l'autre s'échappent les vapeurs nitreuses chargées d'acide osmique qui sont très-dangereuses, et qui doivent être rejetées hors de l'atelier avec le plus grand soin. Le platine est distribué sur une série d'assiettes en porcelaine percées à leur centre d'un trou au moyen duquel on les superpose parallèlement à elles-mêmes le long d'un axe en porcelaine, de manière à donner à l'appareil entier la forme d'un guéridon à plusieurs étages.

Quand on a épuisé entièrement le minerai, on réunit

toutes les dissolutions acides, qui pèsent ordinairement de 50 à 55° à l'aréomètre de Baumé. On les étend avec de l'eau chargée de chlorure platinico-calcique provenant du lavage des dépôts de l'opération suivante, jusqu'à ce qu'elles marquent 35° Baumé. On y verse alors une quantité de lait de chaux telle, que la liqueur reste très-faiblement acide. Quand on neutralise la liqueur ou qu'on la rend alcaline, avec les oxydes de fer et de cuivre, on précipite une notable quantité de platine; mais le métal dissous doit être évidemment plus pur.

Le dépôt produit dans la dissolution contient l'iridium, le rhodium, le fer, le cuivre et une partie du palladium à l'état d'oxydes : la dissolution elle-même renferme un peu de palladium et des traces des métaux du platine, mais surtout du chlorure platinico-calcique.

On recueille le dépôt sur des filtres en drap et on les lave avec de l'eau froide. Ces eaux de lavage servent, comme nous l'avons déjà dit, à étendre les dissolutions de platine brut qui pèsent 50 à 55° Baumé, avant de les traiter par la chaux.

On évapore le chlorure platinico-calcique dans des capsules de porcelaine jusqu'à le réduire à la moitié de son volume et on le transporte dans des casseroles de platine où on l'amène à sec. Le sel solide ainsi obtenu est concassé en petits fragments et calciné dans un moufle jusqu'à décomposition complète du sel de platine. A la sortie du moufle, cette masse de platine et de chlorure de calcium est pulvérisée et lavée avec de l'eau froide d'abord, puis avec un peu d'acide muriatique, jusqu'à ce qu'on l'ait entièrement dépouillée de tout le sel calcaire qu'elle renferme.

La mousse de platine ainsi préparée est soumise à l'action de la presse hydraulique et calcinée jusqu'au blanc dans des capsules de terre réfractaire. Enfin on la forge au marteau, en chauffant le métal de temps en temps dans une forge alimentée par le charbon de bois. Le platine russe obtenu

par ce procédé n'est pas très-pur ; on en trouvera l'analyse un peu plus loin, à l'article qui concerne la monnaie de Russie. Ce métal n'est pas non plus d'une qualité irréprochable, et les ustensiles de chimie qu'on fabrique avec cette matière ne valent pas les vases de platine d'origines française et anglaise.

Les précipités formés par le lait de chaux contiennent encore du platine, comme nous l'avons dit : on les traite par l'acide sulfurique, qui en sépare du sulfate de chaux. Dans la liqueur filtrée, on met du sel ammoniac, qui sépare du sel jaune ou chlorure ammoniaco-platinique, que l'on calcine : le platine qui en résulte est aggloméré avec le métal provenant de l'opération précédente.

La liqueur dont on a séparé le jaune de platine est traitée par le fer métallique, qui, avec le cuivre, précipite les métaux précieux de la mine, c'est-à-dire le palladium, le rhodium, l'iridium et un peu de platine. Le précipité, lavé à l'acide sulfurique, qui dissout un peu de fer, et, avec le concours de l'air, du cuivre, laisse une poudre métallique que, dans notre premier Mémoire, nous avons appelée *résidus précipités*. On en trouvera l'analyse à la p. 469, t. LVI des *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série. On les traite par l'eau régale, qui dissout un peu de platine et de l'iridium. La solution concentrée et mêlée avec du sel ammoniac donne un précipité de couleur foncée, qui, calciné, se change en un mélange d'iridium et de platine. Ce mélange, mis en digestion avec de l'eau régale faible, laisse dissoudre un peu de platine. La solution est traitée, comme celle du platine brut, par le lait de chaux, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Quant à l'iridium, ou plutôt l'oxyde d'iridium, dont il va être question un peu plus loin, on l'extrait des résidus de la première opération, ou osmiure d'iridium, par le procédé de M. Wöhler, qui est trop connu pour que nous ayons à le décrire ici.

Dans le procédé russe on évite la précipitation du platine à l'état de jaune de platine ou chlorure ammoniaco-platinique, lequel n'est pas assez insoluble pour qu'on puisse espérer d'enlever par le sel ammoniac seul tout le platine qui a été dissous par l'eau régale, mais aussi on sépare avec moins de perfection les matières métalliques étrangères au platine, à moins de s'exposer à en perdre. C'est ce qui fait qu'il est bien plus difficile d'obtenir de bon platine par ce procédé que par la méthode de Wollaston.

Procédé mixte. — Nous avons songé à appliquer un procédé nouveau très-expéditif, pouvant donner du platine d'une très-grande pureté, et qui nous paraît plus économique qu'aucune des méthodes par voie humide qui aient été proposées jusqu'ici. Il est fondé sur l'attaque des minerais par l'eau régale, l'évaporation et la décomposition des chlorures par le feu, enfin la séparation par un simple lavage du platine réduit et de tous les métaux qui l'accompagnent, lesquels sont restés à l'état d'oxydes. Nous commencerons la description de cette méthode en donnant d'abord le mode d'essai des minerais de platine qui lui correspond.

I° *Essai des minerais par la voie mixte.* — On pèse 50 grammes de minerai qu'on dissout dans l'eau régale. On sépare la liqueur acide, par décantation, d'un dépôt métallique non attaqué, composé de sable et d'osmiure d'iridium. On lave ces osmiures, qui sont très-légers, sur un filtre qu'on sèche et dont on détache avec soin toutes les lames métalliques et non adhérentes d'osmiure d'iridium. On brûle le filtre, on ajoute ses cendres à l'osmiure d'iridium mélangé de sable qu'on pèse.

Les chlorures métalliques sont mêlés avec 10 à 12 grammes d'acide sulfurique concentré, évaporés à sec dans un creuset de porcelaine et séchés à l'étuve vers 120 ou 150°. On enferme le creuset de porcelaine dans un creuset de terre, on garnit de leur couvercle ces deux creusets qu'on

dispose dans un fourneau empli de charbon de bois non allumé. On met le feu par la partie supérieure, et l'on fait rougir peu à peu et pendant quelque temps tout l'appareil. Lorsqu'il est refroidi, on retire le creuset intérieur et on le pèse avec ce qu'il contient.

Ce creuset contient du platine brillant et très-dense, absolument semblable à du minerai de Colombie; c'est du platine parfaitement pur : il renferme, en outre des oxydes d'iridium, de rhodium, qui n'ont pas été chauffés à une température assez élevée pour les réduire, du palladium, des oxydes de fer et de cuivre. On lave rapidement toutes ces matières, comme on ferait pour le minerai. Les oxydes se mettent en suspension et sont enlevés par l'eau : le platine reste dans le creuset; on le pèse dans ce creuset même, et la différence entre ce poids et celui qu'on a pris avant le lavage donne la proportion des oxydes métalliques et la proportiou du platine, si on connaît la tare du creuset.

On laisse déposer les oxydes dans l'eau de lavage, on les traite par l'acide sulfurique moyennement concentré qui dissout le fer et le cuivre et des traces d'iridium ou de rhodium; on pèse ce résidu insoluble qui donne le poids des oxydes de rhodium et d'iridium. En retranchant ce poids du poids total des oxydes, on a la proportion des oxydes de fer et de cuivre contenus dans le minerai. On détermine le cuivre directement par une lame de fer ou de zinc que l'on plonge dans la dissolution sulfurique ou bien par l'hydrogène sulfuré.

On trouverait le palladium en faisant bouillir le platine avec de l'acide nitrique concentré, le pesant avant et après cette opération. Le plus souvent on pourra se contenter, comme nous l'avons fait, de doser seulement le platine ainsi obtenu par lévigation.

Nous avons trouvé pour le minerai criblé n° 3 :

	I.		II.
Platine	78,9	pour 100	79,0
Iridium..................	2,0	»	
Sable et osmiure d'iridium...	1,9	»	3,1
Cuivre et fer, palladium p. d.	17,2	»	
	100,00		

Le minerai tamisé n° 2 nous a donné par la même méthode :

Platine	78,5
Fer..	11,2
Cuivre......................................	1,2
Osmiure et sable..........................	2,0
Palladium, rhodium, iridium, p. d.........	7,1
	100,0

Le platine obtenu par lavage a été analysé par dissolution dans l'eau régale qui a laissé un résidu très-faible d'oxyde d'iridium ayant échappé à l'action de l'eau et qu'on voyait du reste encore en petites paillettes noires au milieu des grains de platine ; celui-ci une fois dissous a été précipité par le sel ammoniac et l'alcool : le chlorure double était d'un beau jaune et absolument pur. Nous avons obtenu ainsi :

Oxyde d'iridium	0,6
Platine..................	98,8
	99,4

Cette matière en petits grains d'une grande densité, introduite dans nos fours à la manière du minerai, nous a donné, après une première fusion, du platine d'une mollesse et d'une ductilité telles, qu'il ne pouvait, sous ce rapport, être comparé qu'à l'argent. C'est l'échantillon de platine le plus pur que nous ayons jamais eu entre les mains.

II° *Appareils pour le traitement en grand par cette méthode.* — La dissolution se fait dans les appareils ordinaires; il vaudrait mieux se servir de vases en alliage de platine et d'iridium (1) contenant 25 à 30 pour 100 d'iridium, tels qu'ils sont fabriqués par MM. Desmoutis, Chapuis et Quennessen, et qui résistent parfaitement à l'action de l'eau régale, quand, après les premiers contacts avec l'acide, ils ont été martelés à plusieurs reprises. Ils se couvrent d'un alliage de platine et d'iridium complétement inattaquable une fois ces précautions prises. M. Quennessen, qui nous a communiqué ce renseignement, attribue même la résistance absolue de ces vases à une couche d'iridium pur qui se serait formée à leur surface après la dissolution du platine. Quoi qu'il en soit, une fois le minerai attaqué, on sépare l'osmiure d'iridium par la décantation et on évapore lentement le chlorure de platine et des métaux qui l'accompagnent jusqu'à obtenir un commencement de décomposition. La poudre rouge ainsi obtenue est calcinée au rouge dans un grand creuset en terre ou en platine fermé, muni d'un col fixé sur la partie supérieure de ses parois et qui mène les gaz dans une cheminée, en retenant les poussières fines d'oxyde et de chlorure de fer qui sont entraînées quelquefois assez loin. On pourrait craindre qu'avec elles ne disparût aussi quelque parcelle des métaux précieux, tels que l'iridium et le rhodium, qu'on aura plus tard intérêt à rechercher avec les oxydes de fer et de cuivre. Une fois cette calcination opérée, on porte la poudre de platine dans une sébille et on la lave à la manière de l'or ou du minerai de platine lui-même. La poudre dense et brillante de platine pourrait être réunie par la compres-

(1) Ces vases permettraient de dissoudre le minerai sous la pression de 1 ou 2 mètres d'eau, ce qui, d'après les expériences récemment publiées, facilite considérablement l'attaque et diminue la quantité d'eau régale nécessaire à la dissolution complète du minerai.

sion; il vaut mieux la fondre immédiatement, ce qui est toujours moins coûteux et très-facile à cause de sa densité considérable.

Traitement des oxydes. — Les oxydes légers sont recueillis, mis en pâte avec de l'acide sulfurique concentré et chauffés à près de 300°; le fer, le cuivre, un peu de palladium se dissolvent, et il reste de l'iridium et du rhodium mélangés qu'on calcine fortement dans un creuset de charbon de cornue entouré d'un creuset de terre, pour ramener les oxydes à l'état métallique et leur donner une grande compacité, ce qui est un avantage dans les opérations auxquelles on doit les soumettre. En effet, ce qu'il y a de mieux à en faire, c'est de les mêler par fusion au platine pour obtenir des alliages qui sont manifestement préférables au métal pur.

III° *Essais à tenter pour obtenir par voie sèche du platine chimiquement pur.* — Si on avait intérêt à obtenir du platine chimiquement pur, il faudrait coupeller du platine plombifère, contenant du rhodium et de l'iridium à une température très-élevée. On sait, d'après ce que nous avons déjà dit, que le platine s'agglomère en choux-fleurs métalliques, tandis que l'iridiate de plomb et l'oxyde de rhodium se séparent sous la forme d'une poudre noire cristalline, qu'il est très-facile d'enlever au platine par un lavage fait à l'eau et avec la brosse; on détache ainsi tout l'iridiate de plomb qui pourrait adhérer en quelques points au métal. Ordinairement cette adhérence n'a pas lieu; il suffit de retourner la coupelle pour faire tomber tout l'iridiate de plomb.

L'oxyde de rhodium et l'iridiate de plomb pourraient être utilisés simplement en les ajoutant au platine que l'on veut fondre et transformer en alliages. L'oxyde de plomb se volatilise, les oxydes des métaux précieux se réduisent et se dissolvent dans le platine à la température développée dans les fours en chaux.

Cette méthode que nous esquissons ici, nous n'avons pas pu l'étudier d'une manière sérieuse, faute de matériaux suffisants. Mais avec les détails que nous avons donnés déjà à propos de la coupellation du plomb platinifère et des appareils que nous avons décrits, rien ne serait plus facile que de faire les essais qui doivent précéder une exploitation métallurgique. Nous pensons que les coupellations devraient être faites dans des moufles chauffés violemment à la flamme de la houille, sur des coupelles en cendres d'os et en employant des alliages très-peu fusibles et par conséquent déjà très-riches en platine.

CHAPITRE III.

IRIDIUM.

La matière première employée dans les recherches qui vont être exposées nous a été envoyée par le Gouvernement russe sous le nom d'*oxyde d'iridium*. Ce n'est pas un produit pur; mais c'est, il paraît, une matière dont on peut se procurer d'assez grandes quantités à la Monnaie de Saint-Pétersbourg, et dont il était naturel de chercher les applications. Nous ne pensons pas que l'iridium puisse être employé aujourd'hui à un meilleur usage que la fabrication de ces alliages si précieux de platine que nous avons proposés et qui commencent à s'introduire dans le commerce. C'est pour atteindre ce but que nous avons institué la série d'expériences dont nous allons donner la description.

1° *Essai et analyse de l'iridium brut.* — Cet oxyde d'iridium est une poudre noire tachant les doigts : le platine qui s'y trouve paraît être à l'état métallique et posséder une densité plus grande que le reste de la masse, car la composition de la matière brute ne nous a pas paru être la même dans toutes les parties de la boîte qui la renfermait : les parties inférieures contenaient un peu plus de platine que celles qui étaient à la surface.

1° *Matières volatiles.*—Chauffé dans un creuset de charbon, l'oxyde d'iridium perd de l'eau et de l'oxygène, et peut-être quelque sel ammoniacal. On a désormais une mousse non agrégée, pourvu qu'on n'ait pas chauffé à une température trop élevée.

2° *Matières solubles.*—L'eau enlève à la matière calcinée des sels solubles parmi lesquels on trouve du sulfate de chaux et beaucoup de sel marin, ce qui fait voir l'origine de cet iridium obtenu par le procédé de M. Wöhler appliqué aux osmiures. On trouve comme résultat de ces deux opérations :

Matières volatiles.......	28
Matières solubles........	12
Matières métalliques.....	60
	100

3° *Ruthénium.* — Nous avions espéré trouver dans cet iridium brut une mine du ruthénium, ce qui aurait été pour nous bien précieux (1). Aussi avons-nous, dès le premier jour, traité $4^{kil},500$ d'iridium brut par $1^{kil},500$ de nitrate de soude et $2^{kil},500$ de soude caustique en fondant le mélange dans une bouteille à mercure sciée à sa partie supérieure. La liqueur obtenue en reprenant la masse alcaline par l'eau était à peine colorée en jaune et, en la saturant avec de l'acide nitrique, nous n'avons obtenu que quelques flocons de silice colorée en vert par des traces de chrome et peut-être de ruthénium. L'odeur de l'acide osmique, par exemple, était manifeste et démontrait la pré-

(1) Il faut bien dire que l'histoire de ce métal peut être considérée comme complète par suite des admirables travaux de M. Claus, à qui l'on doit, selon nous, en outre d'une découverte très-difficile à faire, la plus belle monographie qu'on ait publiée sur un métal nouveau. Nous-mêmes nous avons pu ajouter quelques observations sur les propriétés du métal fondu ; mais nous aurions désiré indiquer l'emploi qu'on pourrait lui donner, si, ce qui n'est pas impossible, on en trouvait un minerai plus abondant que l'osmiure d'iridium.

sence d'une petite quantité d'osmium dans l'iridium brut.

4° *Iridium.* — L'iridium brut, calciné au rouge dans un creuset de charbon de cornue et lavé à l'eau, peut être entièrement dépouillé de platine par une longue digestion dans l'eau régale. Le résidu métallique peut être considéré comme de l'iridium à peu près pur, si on le calcine à une température extrêmement élevée dans un creuset de charbon. On le fond au chalumeau et on le pèse.

5° *Platine.* — La dissolution traitée par le sel ammoniac ou même l'ammoniaque, tant que la liqueur reste franchement acide, donne un précipité violacé contenant du chloroplatinate et du chloriridiate d'ammoniaque. On calcine ce précipité et on traite la mousse qu'on obtient par l'eau régale faible qui ne dissout que le platine, et celui-ci est précipité et pesé après la calcination à l'état de mousse. L'iridium qui reste est calciné et son poids est ajouté à celui qu'on a déjà déterminé dans la précédente opération.

6° *Palladium, rhodium et métaux communs.*—Ces métaux sont obtenus par différence. On peut d'ailleurs les déterminer dans une opération spéciale, qui sera décrite plus loin. On obtient ainsi les nombres suivants :

Matières volatiles	28
Matières solubles	12
Platine	3,8
Iridium	47,5
Palladium, rhodium et métaux communs	8,7
	100,0

On peut déterminer le platine par une méthode un peu différente que nous ne recommandons pas, mais qui est intéressante par les produits qu'elle donne.

On prend :

Iridium brut	100
Plomb	100
Litharge	300

On mélange bien et on fond rapidement dans un creuset : il se dégage d'abondantes fumées de chlorure de plomb et on obtient un culot de plomb iridifère pesant 179 grammes et une scorie à la surface de laquelle se rassemblent des gouttelettes de chlorures et de sulfates alcalins fondus.

Le culot de plomb est coupellé, il donne :

Une poudre cristalline noire qui est de l'iridiate de plomb avec un peu d'oxyde de rhodium, et de petites masses métalliques brillantes qui sont du platine presque pur qu'on dissout dans l'eau régale et qu'on précipite par du sel ammoniac. On obtient ainsi :

Platine	3,7
Substances diverses	96,3
	100,0

Dans la liqueur platinifère on retrouve 1 pour 100 environ de rhodium et un millième de palladium.

7° *Palladium.*—Mais la meilleure manière de séparer ces métaux consiste dans l'emploi d'une troisième méthode que nous avons appliquée sur une grande quantité de matière. Nous avons pris :

Iridium brut	1^{gr},500
Litharge	4
Sable	1
Charbon	0,168

Nous avons fondu le mélange intime de ces substances dans l'appareil aux deux creusets de la *fig.* 8 (*Pl. I*), nous avons obtenu 2^{kil},750 de plomb iridifère.

Ce plomb, concassé en petits fragments, a été traité par l'acide nitrique étendu de son poids d'eau et bouillant jusqu'à ce que tout le plomb fût dissous. La liqueur nitrique contient :

Nitrate de plomb,
Nitrate de palladium,
Nitrate de rhodium,
Nitrate de fer,
Nitrate de cuivre.

On a séparé la plus grande partie du nitrate de plomb par évaporation et cristallisation, en lavant les cristaux séparés avec un peu d'eau distillée froide. Dans la liqueur fortement colorée en jaune on a mis de l'acide sulfurique en quantité un peu plus que suffisante pour la précipitation du plomb qu'on a séparé par le filtre, et on a évaporé à sec, ce qui a permis d'enlever encore du sulfate de plomb. Il restait des sulfates acides de palladium, de rhodium, de fer et de cuivre, qu'on a traités par du cyanure de mercure, ce qui a donné du cyanure de palladium qu'on a calciné et pesé. La liqueur, séparée et évaporée presque à sec, a laissé déposer un sel mercuriel blanc contenant de l'acide sulfurique (ou sulfureux), du mercure, du rhodium et du palladium. Par la calcination, les éléments volatils ont disparu et il est resté un mélange des deux métaux qu'on a pesés, puis séparés l'un de l'autre au moyen de l'eau régale qui n'a dissous que le palladium.

8° *Rhodium.* — Le résidu du traitement par l'acide nitrique a été mis en digestion avec de l'eau régale, qui a dissous de l'iridium, du platine et du rhodium, lesquels ont été séparés par les procédés décrits dans notre premier Mémoire (t. LVI, p. 445). Il faut éviter ici une cause d'erreur provenant de ce que l'eau régale dissout du plomb, que les lavages n'enlèvent jamais entièrement à la masse métallique et spongieuse qui est imprégnée de nitrate de plomb.

9° *Fer et cuivre.* — On a dosé ces deux métaux dans le résidu de l'attaque (pour ruthénium) de l'oxyde d'iridium brut par le nitre et la potasse caustique au creuset d'argent. Cette dernière opération, combinée à la première, a donné les résultats suivants :

Matières volatiles..............	28,0
Matières solubles...............	12,0
Platine.......	3,8
Rhodium.............	1,8
Palladium	0,4
Cuivre.........................	0,6
Fer............................	0,7
Iridium et perte................	52,7
	100,0

Si on voulait faire l'analyse complète de cette substance (à composition variable), il faudrait, après en avoir séparé les matières solubles et volatiles, la traiter par le nitrate de baryte et le bioxyde de baryum, par les procédés que nous avons indiqués dans notre premier Mémoire (t. LVI, p. 473). Mais de simples essais qui sont aussi expéditifs que le permet la complication de ces mélanges suffisent pour les opérations techniques qu'ils sont destinés à faciliter, et pour la fabrication des alliages; car il importe seulement de connaître la proportion d'iridium et de platine qu'on y introduira en employant directement l'iridium brut.

II° *Coupellation de l'iridium et du rhodium.* — Nous croyons utile, avant de passer au traitement de l'iridium brut, d'exposer ici quelques faits curieux que nous avons observés en essayant d'appliquer la coupellation à la purification de l'iridium et du rhodium et à la séparation des métaux communs qu'ils peuvent contenir : nous désirons aussi rendre compte de ce qui se passe pendant la coupellation de l'alliage ternaire de platine, d'iridium et de rhodium qu'on obtient en traitant le minerai de platine ou platine brut par la galène. Nous avons donc allié successivement l'iridium et le rhodium avec du plomb, et nous les avons coupellés séparément : pour l'iridium nous avons fondu ensemble :

Iridium pur	5	grammes
Litharge	100	
Charbon	2	

On a obtenu un culot de plomb, qu'on a coupellé au rouge presque blanc. Il s'est formé une poudre cristallisée brillante, qui se détache de la coupelle avec la plus grande facilité et qui a été analysée de la manière suivante après avoir été lavée à l'acide acétique fort.

La matière a été chauffée dans l'hydrogène, où elle a pris feu en devenant métallique et en fournissant de l'eau. Traitée par l'acide nitrique, elle lui a abandonné du plomb qui s'est oxydé en donnant des vapeurs vitreuses; puis on a calciné l'iridium à l'air, et on l'a de nouveau traité par l'hydrogène, ce qui a encore donné lieu à une petite perte et permis d'enlever un peu de plomb par l'acide nitrique. On a évaporé le nitrate de plomb dans un creuset de platine où l'on avait mis d'abord un peu d'acide sulfurique, et on a pesé le sulfate de plomb dépouillé d'un excès d'acide sulfurique par la calcination; puis on a pesé l'iridium après l'avoir chauffé dans l'hydrogène et s'être assuré qu'il ne perdait plus rien. Nous sommes arrivés par cette méthode aux nombres suivants :

Iridium	725	milligr.
Plomb	752	
Oxygène	176	
	1653	

et en supposant l'oxyde de plomb à l'état de protoxyde, on a :

	Observé.		Calculé.
Bioxyde d'iridium	50,3	IrO^2	50,7
Oxyde de plomb	49,0	PbO	49,3
	99,3		100,0

C'est, nous croyons, la seule combinaison bien déterminée par la cristallisation et une composition simple que l'on ait pu former entre l'oxyde d'iridium et une base. Nous avons analysé également l'iridiate de potasse; mais sa composition nous a paru jusqu'ici assez peu constante.

L'iridiate de plomb n'est pas attaqué par l'acide nitrique concentré. Chauffé au grand feu du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, il se décompose en oxyde de plomb qui se volatilise, et en iridium métallique qui se réduit et fond.

Du rhodium que nous avions extrait de l'oxyde d'iridium brut a été fondu dans un petit creuset avec de la litharge, du borax et du plomb : l'alliage coupellé au rouge blanc et *rôti* s'est transformé en une poudre cristalline qu'on a détachée de la coupelle et qui a été traitée par l'acide nitrique. Cette matière, chauffée dans un courant d'hydrogène, s'est réduite avec dégagement de lumière, et la perte de poids qu'elle a subie a donné l'oxygène qu'elle contenait. Dans l'acide nitrique le métal n'a laissé se dissoudre qu'une petite quantité de plomb dosé à l'état de sulfate après évaporation du nitrate de plomb, et quelques milligrammes de rhodium qui ont été recueillis et pesés. Le rhodium, après avoir été chauffé de nouveau dans l'hydrogène, a été dosé à l'état métallique. On a obtenu ainsi :

Rhodium.......	1408 milligr.
Plomb	35
Oxygène.......	208
	1651

En considérant comme accidentelle la présence de cette petite quantité d'oxyde de plomb, on a

	Observé.		Calculé.
Rhodium......	87,3	Rh......	86,9
Oxygène	12,7	O.......	13,1
	100,0		100,0

C'est du protoxyde de rhodium.

Ainsi la coupellation d'un alliage de platine, de rhodium et d'iridium donne :

Platine plombifère......	
Iridiate de plomb......	IrO^2PbO
Oxyde de rhodium.....	RhO

Le platine métallique reste à l'état d'alliage compacte contenant 5 à 8 pour 100 de plomb. Les deux autres métaux sont à l'état de poudre cristalline qui peut être séparée mécaniquement du platine avec la plus grande facilité. C'est à cause de cette différence curieuse entre les produits de la coupellation de ces trois métaux que nous avons pu préparer du platine pur par voie sèche, mais pas en assez grande quantité pour que nous puissions encore décrire sûrement et avec détail les procédés, très-simples et très-faciles à trouver, qui sont fondés sur les propriétés que nous venons d'étudier. D'ailleurs il faut se rappeler que, tant qu'il y a du plomb dans la coupelle, l'iridiate de plomb et l'oxyde de rhodium ne peuvent se former en présence de ce métal plus oxydable. Ce n'est donc que pendant l'opération du rôtissage, et quand les dernières portions de plomb disparaissent, qu'on voit la transformation s'effectuer sur la coupelle.

III° *Préparation économique de l'iridium métallique.* — Nous ne reviendrons pas sur les procédés de grillage et de fusion qui nous ont servi à transformer l'osmiure d'iridium en iridium pur, susceptible d'être allié au platine. On trouvera ces détails dans notre premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 495). Nous décrirons seulement la méthode qui nous a servi à purifier l'iridium brut de la Monnaie de Russie. Elle peut également servir de méthode d'essai pour ces matières.

On calcine au rouge l'iridium brut dans un creuset de charbon : l'oxyde se réduit, le métal prend de la compacité ; on le lave à l'eau bouillante, on sèche la poudre, et

on l'arrose d'acide sulfurique concentré qu'on fait chauffer jusqu'à son point d'ébullition : les sels solubles, le fer et le cuivre disparaissent dans ces deux opérations. Si l'on a déterminé d'avance la proportion de platine que contient le métal et qu'on veuille l'y laisser, il ne reste plus, après avoir lavé l'iridium, qu'à le chauffer au blanc soudant pour l'agglomérer fortement et permettre de l'introduire sans perte dans le four à chaux où on le fond avec les précautions qui vont être indiquées. Si, au contraire, on veut déterminer le platine ou l'extraire pour avoir de l'iridium pur, on traite la poudre métallique qu'on vient de laver à l'acide sulfurique par l'eau régale qui dissout le platine, et un peu d'iridium.

Les deux métaux se séparent l'un de l'autre dans la dissolution par les procédés déjà décrits. On en retirera encore un peu de rhodium, qu'on sait également isoler par les moyens décrits dans notre premier Mémoire (*loco citato*, p. 445). Il est vrai qu'il en restera également des traces dans la matière métallique qui a résisté à l'action de l'eau régale; si on veut l'en extraire, il faudra, avant de traiter l'iridium par l'eau régale, le faire digérer au rouge sombre pendant très-longtemps avec du bisulfate de potasse fondu, jusqu'à ce que ce réactif cesse de se colorer, ce qui est fort long et d'ailleurs fort inutile au point de vue des emplois qu'on doit faire de l'iridium dans la préparation des alliages industriels de platine.

En traitant ainsi l'iridium brut de la Monnaie de Russie, on obtient les résultats suivants :

Matières volatiles....................	28,0
Matières solubles....................	12,0
Oxydes de fer, de cuivre, et palladium.	1,7
Rhodium	1,8
Platine	3,8
Iridium et pertes....................	52,7
	100,0

On calcine fortement cet iridium avant de le fondre pour l'agglomérer.

IV° *Fusion de l'iridium pur.* — C'est dans la chaux et au moyen d'un chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, qu'il faut fondre l'iridium pur préalablement agrégé par la chaleur. Nous avons déjà décrit cette opération (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI, p. 432); nous n'y reviendrons que pour parler d'une expérience vraiment curieuse que nous avons faite, et dans laquelle nous avons réussi à fondre et couler en lingotière une masse de 1805 grammes du métal qui est, après l'osmium et le ruthénium, le plus réfractaire que nous connaissions.

Nous avons employé un petit four en chaux de 8 à 10 centimètres de diamètre, monté sur la plate-forme mobile de la *fig.* 5 (*Pl. I*) du présent Mémoire. Cette plate-forme est supportée par deux tourillons mobiles autour d'un axe dont le prolongement passe par le trou de coulée du four en chaux, comme on le voit dans la *fig.* 9 (*Pl. VI* du t. LVI des *Annales de Chimie et de Physique*). L'hydrogène était produit dans un appareil de Richemond contenant 150 kilogrammes de zinc en grosses barres, et constamment refroidi à l'extérieur. L'oxygène fourni par les gazomètres dont nous allons parler s'écoulait avec une vitesse de 1000 à 1200 litres à l'heure, et la hauteur du chalumeau au-dessus de la sole avait été réglée par une expérience préliminaire, de façon que le maximum de la chaleur tombât bien sur le centre du bain métallique. La lingotière était un parallélipipède creux en chaux, dont la cavité avait 2 centimètres dans sa petite dimension. Elle était formée avec deux plaques carrées de 12 centimètres de côté et de 3 centimètres d'épaisseur, maintenues latéralement par deux petits prismes à base carrée de 2 centimètres de base et de 12 centimètres de hauteur. Le fond était formé d'un prisme de chaux taillé de manière à le clore entièrement. Cette lingotière, enfermée dans deux

lames de tôle mince représentées à la *fig.* 2 (*Pl. II*) du présent Mémoire, était en outre fortement serrée par des fils de fer qui empêchaient ses diverses parties de se désunir. Elle était maintenue au-devant du trou de coulée par deux aides qui la portaient au moyen d'un barreau de fer assez long, au milieu duquel elle était attachée par un gros fil de fer. Quand la fusion de l'iridium a été complète, on a versé le métal dans la lingotière ; celle-ci a été remplie, et le métal, pénétrant dans toutes ses parties, s'est moulé sur ses parois avec tant de perfection, qu'on a pu retrouver à la surface du lingot la reproduction parfaite des coups de lime et des traits de scie dont la chaux était sillonnée.

C'est le plus beau spectacle que l'on puisse voir, que ce ruisseau de feu tellement ardent, que, pour l'opérateur le plus exercé, il y a une impossibilité presque complète de distinguer en même temps le métal et la lingotière. C'est pour cela que nous avons rendu immobile pendant la sortie du métal la position du trou de coulée dans le four en chaux. Cette circonstance enlève tout danger à des opérations auxquelles d'ailleurs on n'assiste pas pour la première fois sans éprouver des appréhensions, peu fondées il est vrai, mais bien naturelles, à la vue de ces masses éblouissantes. Nous devons dire que nous-mêmes et les personnes nombreuses qui nous ont aidés, nous n'avons jamais subi le moindre accident ni couru le moindre danger, après avoir fondu et coulé depuis plusieurs années, dans un très-grand nombre de circonstances diverses, des quantités de platine ou d'iridium dont la somme dépasse certainement 200 kilogrammes.

La quantité d'oxygène nécessaire pour fondre 1 kilogramme d'iridium peut être évaluée à 200 ou 300 litres au plus ; mais il faut employer l'hydrogène pur et non le gaz de l'éclairage.

A ces températures, la chaux de nos fours acquiert aux endroits les plus violemment chauffés une compacité telle, qu'on ne peut méconnaître un commencement de fusion :

il est vrai que la chaux grasse elle-même dont nous nous servons contient toujours de petites quantités de silice.

CHAPITRE IV.

TRAITEMENT DU PLATINE DES ANCIENNES MONNAIES RUSSES.

Nous avons reçu 1 poud ou 16 kilogrammes environ de roubles laminés. Le métal sali par le laminoir et chauffé au rouge paraît aigre et se sépare souvent en feuillets qui indiquent une grande imperfection dans le mode de fabrication de ce platine, préparé d'ailleurs depuis fort longtemps et bien avant que l'on eût fait les progrès réalisés actuellement dans le travail de ce métal.

I° *Essai et Analyse.* — Le seul mode d'essai applicable à ces matières consiste à les fondre avec précaution et à les affiner dans l'oxygène; elles perdent environ 3 pour 100, proportion variable avec l'état de propreté et de pureté de ces pièces de monnaie. Pendant la fusion on constate la production de vapeurs de cuivre et d'osmium dont l'odeur caractéristique ne peut être méconnue.

L'analyse faite par les procédés déjà décrits donne les résultats suivants :

Platine	97,00
Iridium	1,20
Palladium	0,25
Rhodium	0,50
Cuivre	0,40
Fer	1,55
	100,90

L'aigreur du métal est due à la présence des métaux communs et d'un peu d'osmium qu'il est bien difficile de doser, tant sa proportion est petite dans le mélange.

II° *Fusion et Affinage.* — Le seul mode de purification économique qu'il soit convenable d'appliquer à l'ancienne

monnaie de platine est la fusion et l'affinage au chalumeau à gaz oxygène. Cet affinage se faisant d'ailleurs pendant et par la fusion, nous ne parlerons que de cette opération. Les détails que nous allons donner ne seront pas applicables seulement aux monnaies de platine, ils concernent en général les alliages quelconques de platine, et nous allons exposer nos expériences en faisant abstraction de la nature des matériaux qui nous ont servi et qui ont été : 1° la monnaie de platine ; 2° le platine retiré du minerai par la fusion directe ou alliage naturel ; 3° le platine fabriqué avec le minerai par la méthode de la coupellation, fondu et laminé.

Nous ne parlerons également que de la fusion de grandes masses de ce platine, en renvoyant pour les quantités au-dessous de 8 à 10 kilogrammes à notre premier Mémoire où cette opération est suffisamment détaillée (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI, 3e série, p. 420).

Nous supposerons dans ce qui va suivre que l'on veuille opérer sur 20 à 25 kilogrammes de platine à fondre et à couler en lingotière. Pour de plus grandes quantités on pourra se servir de ces appareils agrandis ou de deux et même plusieurs fours pareils dont on versera en même temps le contenu dans une seule lingotière, exactement comme on fait pour obtenir de grandes masses d'acier fondu en creusets.

Notre four est elliptique, sa voûte est percée de deux trous qui laissent passer les tubes de deux chalumeaux déjà décrits et de la même grandeur que pour de plus petites opérations. Le bout de ces chalumeaux est percé d'un trou de 2 $\frac{1}{2}$ à 3 millimètres de diamètre.

Le combustible employé est du gaz de l'éclairage de la ville de Paris, dont nous n'avons pas fait l'analyse, mais qui paraît contenir une assez forte proportion de gaz incombustible. L'oxygène provenait de la décomposition du manganèse. Emprunté à deux gazomètres, il avait une composition moyenne de :

Azote	7
Oxygène.	93
	100

Le platine était en lames de 20 à 25 centimètres de longueur, de 1 centimètre à 1 centimètre et demi de largeur, de 2 millimètres d'épaisseur environ.

A. *Construction du four.* — La *fig.* 11 (*Pl. I*) représente ce four à l'échelle désignée dans la planche; nous n'aurons besoin de répéter ici que les dimensions principales.

Un cylindre elliptique en tôle forte, fermé à sa partie inférieure par une plaque de tôle munie à sa partie supérieure de deux rainures au moyen desquelles on le fixe avec des boulons à notre appareil à tourillons de la *fig.* 9, de notre premier Mémoire (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI, *Pl. II*), servait de chemise pour la construction de cette sole. Ce cylindre peut être fermé en AA par des boulons qu'on ne serre que quand l'appareil est monté. On remplit le cylindre de tôle avec des morceaux de chaux taillés avec soin et qui s'ajustent exactement les uns contre les autres. Ces morceaux de chaux doivent avoir d'abord toute la hauteur du cylindre et le dépasser en haut de 2 centimètres environ. Le dernier morceau placé en C au trou de coulée doit en outre faire en avant une saillie de 2 ou 3 centimètres, de manière que le platine puisse couler à une assez grande distance de la chemise de tôle. On serre alors fortement les boulons A et avec une gouge on creuse facilement la sole du four et le trou de coulée C qui doit en même temps servir à l'introduction du platine à fondre. Ce trou doit avoir 3 centimètres environ de largeur et 1 centimètre de hauteur ; il se relie à la sole par un petit rampant qui facilite la sortie du métal fondu.

La voûte est faite également au moyen de morceaux de chaux qu'on encastre solidement dans un cylindre ellip-

tique en tôle de même base que le premier, mais dont la hauteur est bien plus petite. La chaux doit dépasser en bas de 1 ou 2 centimètres cette ceinture de fer et, quand elle est fixée, on la maintient solidement en serrant les boulons AA placés à l'extrémité du grand axe de l'ellipse. La surface inférieure de ces morceaux de chaux est nivelée en les usant par frottement doux sur une pierre calcaire plane et saupoudrée de sable fin. On peut, si l'on veut, la creuser légèrement avec une gouge pour augmenter l'espace qui sépare la voûte de la sole. Enfin aux deux foyers de l'ellipse on perce avec une mèche deux trous coniques par lesquels on introduira les extrémités des deux chalumeaux à gaz. L'enveloppe extérieure de ces extrémités, qui est en platine, ne devra pénétrer que d'une petite quantité dans la chaux, et le *bout* du chalumeau devra faire une saillie en avant de cette enveloppe afin que le platine ne soit pas chauffé. Cependant le *bout* devra être encore contenu dans la chaux de manière à laisser un intervalle qui pourra varier entre 3 ou 4 centimètres, entre son extrémité et l'ouverture du trou sur la voûte. Cette distance est rendue variable au moyen de la vis de pression X.

Voici les dimensions que nous avons adoptées :

Chemise du four.

Grand axe des deux cylindres de tôle. . . .	38 cent.
Petit axe des deux cylindres de tôle.	24
Hauteur du cylindre inférieur (de la sole). .	13
Hauteur du cylindre supérieur (de la voûte).	5
Épaisseur des tôles	0,2

Intérieur du four en chaux.

Grand axe de la sole creusée dans la chaux.	26
Petit axe de la sole.	15
Profondeur.	6,5

B. *Conduite du feu.* — On ajuste l'une sur l'autre bien

exactement les deux parties du four qu'on fixe d'une manière invariable au moyen de trois clavettes placées, l'une en EE, les deux autres en avant et en arrière de l'appareil, tel qu'il est placé dans la *fig.* 11 du présent Mémoire (*Pl. I*).

On allume alors le gaz des deux chalumeaux, en donnant un peu d'oxygène, et on les introduit avec leurs flammes dans les trous qui leur sont réservés BB (*fig.* 11). On règle ces flammes avec les robinets R des chalumeaux, et la hauteur des bouts de chalumeau avec les vis de pression X, X. On chauffe lentement l'intérieur du four en donnant progressivement accès aux deux gaz, et quand la chaleur étant maximum, le platine se maintient en fusion sous les dards, on forme peu à peu un bain dans lequel on introduit du platine au fur et à mesure qu'il disparaît dans la masse incandescente. C'est à peine si on a le temps d'alimenter le four avec des lames épaisses de platine, quand l'opération marche bien ; mais il faut se souvenir que le platine nouveau doit toujours se liquéfier aux dépens de l'excès de chaleur communiqué au bain métallique répandu sur la sole. Nous avons chauffé dans un moufle les lames que nous introduisions rouges dans le four de fusion. Nous pensons que l'opération est facilitée par cette précaution.

Une fois que le four est rempli, on l'échauffe au delà du point de fusion, en diminuant un peu la proportion d'oxygène, afin que les gaz soient plutôt réducteurs qu'oxydants, pour éviter le rochage. Si on doit couler le platine dans une lingotière de fer, telle que celle qui sera décrite plus loin, on laisse un peu refroidir le bain, de manière qu'il soit à une température à peine plus élevée que le point de fusion du métal, et on le coule avec les précautions dont nous aurons occasion de parler. Si la lingotière est en chaux, ce que nous préférons beaucoup, le gaz étant redevenu légèrement réducteur, on peut couler très-chaud,

sans aucun inconvénient. D'ailleurs, toutes ces questions appartenant exclusivement à la pratique et pouvant être résolues par un ouvrier habile avec beaucoup plus de perfection et bien plus rapidement que par nous-mêmes, nous n'insisterons pas sur ces détails. Dès que le four est vidé, on rend aux gaz leur vitesse primitive, et on remet de nouveau du platine dans le four, qui peut servir indéfiniment, parce qu'il n'est pas du tout attaqué. La seconde fusion s'opère alors avec une rapidité extraordinaire, comme on en jugera par les résultats de nos mesures, et la dépense d'oxygène qui est au moins moitié moindre.

Première fusion dans le four froid.

Platine de monnaies........................	$16^{kil},000$
Durée de l'opération.................	1 heure

Deuxième fusion dans le four chaud.

Platine iridié, provenant du traitement des minerais	$14^{kil},200$
Durée de l'opération........................	20 minutes

Dans ces deux opérations, la vitesse des gaz était la même, et la pression dans le gazomètre de 12 à 14 centimètres de mercure.

Platine fondu, en tout...	$30^{kil},200$
Oxygène dépensé....................	1900 litres
En moyenne par kilogramme de platine.	$66^{lit},2$
Vitesse moyenne de l'oxygène à l'heure.	1328 litres.

C. *Moulage du platine.* — Pour faire des lingots de platine destinés au laminoir, il faut prendre un grand nombre de précautions qui ont beaucoup d'analogie avec celles qui sont indiquées dans le moulage des lingots d'argent. Nous venons de dire, en effet, qu'en général il faut finir la fusion dans une atmosphère un peu réductrice. On enlève ainsi l'oxygène dissous dans le platine ; et cette remarque est tellement juste, que, lorsqu'à la fin on donne

un trop grand excès de gaz combustible, le platine saturé d'oxygène exhale une multitude de petites bulles d'eau et d'acide carbonique qui produisent un petit frémissement et projettent hors du four une myriade de globules microscopiques qu'on peut recueillir à 1 ou 2 décimètres du trou de coulée. Ce phénomène est surtout remarquable après un affinage avec grand excès d'oxygène : il serait même dangereux de le déterminer en présence des oxydes dont se dépouille le platine impur, et qui restent dans le four à cause de leur fixité. Leur réduction pourrait, à son tour, s'effectuer au détriment de la qualité du platine.

Les lingotières peuvent être en fer qu'on oxyde à sa surface et qu'on frotte ensuite de plombagine pour éviter toute adhérence entre le platine fondu et le fer : elles doivent être massives et de forme telle, que le lingot soit au moins aussi haut que large et peu épais. Il vaut mieux, en général, les développer suivant la hauteur, afin de pouvoir plus facilement en détacher la *soie*, ou partie du lingot dans laquelle le retrait de la matière a laissé un vide. Ces lingotières doivent être munies de deux anses très-longues et très-solides, parallèles à la largeur et perpendiculaires à la direction du jet de platine qu'on va y introduire. Elles sont tenues par deux aides qui pendant la coulée impriment à la lingotière un mouvement de va-et-vient, afin que le platine fondu se répartisse bien également sur toute la surface, et surtout pour que le métal ne tombe pas toujours sur le même point de la lingotière; sous l'influence de la chaleur sans cesse renaissante et du poids énorme du platine, elle finirait par s'échauffer et se fondre à cette place. Nous avons coulé de très-beaux lingots dans des lingotières de fer, mais à la condition de couler *froid*. Dans certains cas où cette précaution n'avait pas été suffisamment gardée, il y a eu adhérence du lingot de platine et détérioration de la lingotière elle-même. On évite tous ces inconvénients en construisant cet appareil en chaux vive.

On prend deux lames de tôle plus ou moins épaisses, suivant les dimensions des lingots que l'on veut obtenir, on les plie sur l'enclume en leur donnant la forme indiquée par la *fig.* 2 (*Pl. II*), et telle, qu'en rapprochant les deux parties de cet appareil, elles constituent un parallélipipède ouvert à l'une de ses extrémités. On y encastre deux grandes plaques de chaux vive ayant une épaisseur de 2 centimètres environ, et qui couvrent entièrement les deux faces les plus larges. Le fond et les parois latérales sont également garnis par des plaques ou des prismes de chaux qui maintiennent les plaques principales à la distance déterminée par l'épaisseur qu'on veut donner au lingot. On met toutes ces parties en place, on rapproche les deux enveloppes de tôle qu'on serre fortement avec du fil de fer. On a ainsi disposé toutes les parties de la lingotière, de telle façon que le platine fondu introduit par la partie béante ne sera jamais en contact qu'avec de la chaux vive. C'est donc dans de la chaux que se fera le moulage : c'est pourquoi toutes les faces intérieures doivent être bien polies et dépouillées de poussière de chaux qui pourrait s'en détacher au moment où le platine les touche. Le platine s'y moule avec une telle perfection, que des empreintes de fossiles se remplissent souvent de métal qui en reproduit les parties les plus délicates. M. Quennessen, habile fabricant de platine, a moulé ainsi, dans le laboratoire de l'École Normale, du platine pur et du platine iridié qui ont donné au laminoir des lames de la plus grande pureté.

La difficulté que nous avions à surmonter, c'était de produire des lingots qui, passés au laminoir, donnassent des feuilles exemptes des bulles ou bouillons que la chaleur fait développer à leur surface. Sous ce rapport, le succès a été aussi complet que possible.

Enfin nous avons essayé de mouler le platine dans le sable des mouleurs, pensant qu'il pourrait y avoir quelque intérêt à produire du premier coup une pièce de platine avec

tous ses détails, comme on le fait pour la fonte de fer et de cuivre. Pour cela nous avons fait préparer par un mouleur en fonte de fer, et par les procédés qu'il emploie ordinairement, une roue dentée dont l'empreinte dans le sable devait ressortir en platine au moyen du métal fondu. La forme du châssis, la composition du sable, la préparation de la surface étaient exactement les mêmes que si l'on eût dû faire une coulée de fonte. Seulement, le moule était resté quelques heures de plus à l'étuve pour en assurer la dessiccation. Le platine, fondu à la manière ordinaire, a été versé dans le trou de coulée; il a rempli tous les vides de la pièce, et le métal est venu se présenter à une seconde ouverture appelée *évent* qu'il a remplie entièrement, et où on a pu le voir rester liquide quelques instants encore après la fin de l'opération. Quant à la pièce, la roue dentée, elle était parfaitement venue. Une seule dent était imparfaite, et le mouleur garantissait qu'en changeant très-peu la disposition des diverses parties du moule, on aurait pu obtenir une *fonte* de platine aussi bien réussie que si on avait employé de la fonte de fer ou du cuivre. Cette roue dentée a été envoyée à Saint-Pétersbourg comme spécimen de cette curieuse opération. La surface intérieure du moule était scorifiée légèrement sur une épaisseur de 1 millimètre, mais elle avait conservé sa forme primitive sans aucune altération; et aucune parcelle de platine n'y était restée adhérente.

Ces détails suffisent pour montrer que désormais on pourra sans difficulté et avec une économie considérable produire des lingots de platine d'un poids quelconque et mouler le platine sous les formes les plus compliquées.

CHAPITRE V.

PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE ET DE L'HYDROGÈNE.

§ I. — *Oxygène.*

La fabrication de l'oxygène a exigé de notre part de longues études pour arriver, comme nous croyons y être parvenus, à produire de l'oxygène à bas prix, avec des appareils d'un emploi industriel et d'une manière continue. Nous avons dû successivement étudier tous les modes d'extraction connus, parce que chacun d'eux nous paraît encore perfectible, et parce qu'il peut arriver que le procédé auquel on s'arrêtera varie d'un endroit à l'autre avec la facilité qu'on rencontrera à se procurer les matières premières et avec le prix de celles-ci.

Nous commencerons naturellement par l'étude du manganèse, comme source d'oxygène, parce que c'est la substance à laquelle nous avons dû avoir recours en premier lieu, puis nous examinerons au point de vue de la production de l'oxygène les sels divers et enfin l'acide sulfurique.

1° *Manganèse.* — Nous avons employé un grand nombre de variétés de manganèse, d'origine et de prix divers. Nous allons donner les résultats que nous avons obtenus, en décrivant successivement notre méthode d'essai et nos appareils de production en grand; enfin nous donnerons un aperçu du prix de revient de ce gaz précieux.

A. *Méthode d'essai.* — On prend une bouteille à mercure qui peut contenir de 4 à 5 kilogrammes de manganèse en poudre et fragments, on élargit l'ouverture taraudée placée à sa partie supérieure et on y fait ajuster un canon de fusil courbé à angle droit au quart de sa longueur et limé du côté de la culasse de manière à présenter à cet endroit une surface légèrement conique. C'est cette extrémité enduite d'un lut composé de terre à poêle et de bourre de vache qu'on enfoncera à coup de maillet dans

l'ouverture de la bouteille, que nous supposons emplie de manganèse pesé. On a pris le titre chlorométrique de la matière afin d'être renseigné approximativement sur sa teneur en oxygène (1).

On place la bouteille à mercure dans un fourneau plein de coke qu'on allume et qui en porte la température au rouge vif. L'oxygène se dégage et on le fait passer dans un flacon dont une tubulure porte un tube de sûreté, puis dans une solution de potasse : le premier flacon retient les eaux acides exhalées par le manganèse, la potasse retient l'acide carbonique; enfin le gaz purifié se rend soit dans un gazomètre gradué, soit dans un gazomètre tel que nous l'avons décrit et qu'il est représenté dans la *Pl. II* (*fig.* 5) de notre premier Mémoire. Dans ce cas, on met sur le trajet de l'oxygène un compteur à gaz susceptible de mesurer exactement son volume à 1 litre près. C'est de ce dernier appareil que nous nous sommes servis; il permet de mesurer les gaz dégagés sans perdre l'oxygène, qu'on envoie dans les gazomètres dès qu'il sort pur du tube qui termine le compteur : on ne perd que l'oxygène resté dans les appareils de purification à la fin de l'opération. Cet oxygène a le même volume que l'air qu'il a déplacé et dont le passage au travers du compteur a déterminé la quantité.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

ORIGINE.	DEGRÉS chlorométriques.	LITRES D'OXYGÈNE pour 1 kilogramme.
		litres
Romanèche, n° 1........	55 à 60°	34,3
Espagne, n° 2..........	61 à 63°	40,0
Pyrénées, n° 3..........	70°	41,1
Giessen, n° 4..........	75°	50,1
Piémont, n° 5	90°	60,0

(1) Il est bon de remarquer que l'oxyde rouge Mn^3O^4 donne du chlore et

Les trois dernières espèces de manganèse nous ont été fournies par M. Mangin, de Paris, et ont été choisies parmi les variétés non calcaires, ce qui est important au point de vue de la fabrication de l'oxygène.

Le n° 1, venant de Romanèche dans le Morvan, est bien connu; il est ferrugineux et accompagné de quartz et de chaux fluatée. Il revient à 10 francs les 100 kilogrammes. Il nous a été donné par M. Merle, d'Alais, qui l'achète à ce prix.

Le n° 2, coûtant 16 francs les 100 kilogrammes à Paris, doit avoir sur le carreau de la mine une très-faible valeur : nous n'avons pu savoir son origine précise. Ce serait une variété très-avantageuse, si on pouvait l'avoir en grande quantité. Nous n'avons pu à cet égard nous procurer de renseignements suffisants.

N° 3. C'est une variété très-belle, contenant beaucoup de rognons très-purs et très-bien cristallisés. Des morceaux noirs et compactes traités par l'acide laissent un résidu abondant, composé de sable et de matière argileuse. Ce manganèse vient de Bagnères-de-Luchon ou des environs. C'est celui qui nous a servi dans la plupart de nos expériences. Il vaut 18 francs les 100 kilogrammes à Paris.

N° 4. Le manganèse de Giessen est celui qui sert dans tous nos laboratoires à la production du chlore : il nous a été vendu à Paris 27 francs les 100 kilogrammes.

N° 5, Piémont. C'est de Traverselle que vient ce manganèse d'une très-grande pureté et qui est très-recherché par les verriers. Il vaut à Paris 40 francs les 100 kilogrammes.

L'oxygène recueilli dans ces circonstances est loin d'être pur. Même quand on a pris toutes les précautions nécessaires pour expulser l'air des vases, on trouve encore dans

---

ne donne pas d'oxygène, ce qui fait que le titre chlorométrique ne suffit pas pour déterminer la valeur du manganèse comme source d'oxygène.

les gaz recueillis une forte proportion d'azote. Nous les avons analysés en recherchant l'acide carbonique par la potasse et dosant l'oxygène par le réactif de M. Liebig, le pyrogallate alcalin de potasse, qui convient très-bien à ces déterminations. L'azote reste et on peut en constater les propriétés négatives de manière à ne conserver aucun doute sur sa nature. Voici les résultats de nos analyses :

	N° 1. ROMANÈCHE	N° 2. ESPAGNE.	N° 3. PYRÉNÉES.	N° 4. GIESSEN.	N° 5. PIÉMONT.
Oxygène........	94,6	93,7	94,5	94,0	96,4
Azote........	5,4	6,3	5,5	6,0	3,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tout le monde sait, depuis Scheele, que l'oxygène obtenu du manganèse contient de l'azote, et que ce gaz se dégage au commencement de la préparation. Berzelius avait même observé que le gaz du manganèse possédait une légère odeur nitreuse. Cette odeur, que nous avons bien souvent observée, nous l'avions attribuée à la présence de l'ozone : mais comme le gaz recueilli à une époque quelconque de la préparation de l'oxygène contient toujours de l'azote, nous avons dû chercher dans le manganèse lui-même la matière très-stable qui fournit un gaz dont la présence pouvait être fort gênante dans nos opérations métallurgiques.

Les manganèses que nous avons examinés jusqu'ici contiennent tous de notables quantités d'eau. 60 kilogrammes de manganèse de Giessen donnent 5 kilogrammes d'eau dont la réaction est sensiblement acide. Si on évapore cette eau après l'avoir exactement saturée avec de la potasse pure, on obtient 15 grammes de nitrate de potasse et 5 grammes environ de chlorure de potassium. L'absence des nitrites

dans les sels cristallisés nous fait penser que le chlore et l'acide hyponitrique sont les deux produits gazeux qui se sont condensés.

Il paraît donc bien probable que le manganèse doit contenir de l'acide nitrique, à moins que l'ammoniaque, subissant au contact de l'oxygène et du manganèse une combustion totale analogue à celle qui se produit dans la célèbre expérience de M. Kuhlmann, ne soit l'origine de l'acide nitrique condensé. Nous avons lavé, avec de l'acide sulfurique faible, 250 grammes de manganèse finement pulvérisé, et nous n'avons trouvé dans la solution que 4 milligrammes d'ammoniaque que les 2 litres d'eau distillée employés avaient bien pu y apporter.

En faisant bouillir 500 grammes de manganèse de Giessen pulvérisé avec 1 ou 2 litres d'eau et 10 grammes de carbonate de potasse, traitant la liqueur filtrée par de l'acide acétique en très-léger excès et faisant évaporer à sec, on obtient un résidu salin qui, lavé par l'alcool à 80 degrés et bouillant, lui abandonne du nitre qui cristallise par le refroidissement.

Enfin en faisant digérer 500 grammes de ce manganèse avec de l'eau pure et évaporant la solution filtrée, on obtient un dépôt salin qui a la composition suivante :

Sulfate de chaux..........	103 milligr.
Chlorure de calcium........	205
Chlorure de magnésium.....	84
Chlorure de sodium........	174
Nitrate de soude..........	353
Nitrate de potasse..........	629
	1548

Chaque kilogramme de ce manganèse abandonne donc à l'eau $3^{gr},096$ de substances solubles tout à fait neutres. On est averti de la présence des nitrates dans ces matières par une circonstance importante à observer dans l'analyse.

Quand on veut chasser par la chaleur l'acétate et l'oxalate d'ammoniaque qu'on a introduits pendant l'opération, il se manifeste dans les derniers moments une vive combustion et une déflagration assez forte pour que, même en couvrant les vases avec un entonnoir, on ne puisse toujours éviter des pertes.

On a de la peine à s'expliquer la formation du bioxyde de manganèse naturel qui ne se produit jamais par oxydation directe, et que nous ne pouvons obtenir dans nos laboratoires que par la décomposition de l'acide manganique et du nitrate de manganèse. Notre analyse nous ferait croire de préférence que le manganèse dérive du nitrate. De plus, le nitrate de manganèse neutre ou acide dissous dans l'eau et chauffé en vases clos vers 150° laisse déposer du bioxyde noir, miroitant, mamelonné comme certains manganèses naturels, mais nullement cristallisé. Cette expérience, que M. de Senarmont a faite et que nous avons répétée, étant rapprochée de la présence de l'acide nitrique dans le manganèse naturel, permettrait d'admettre l'opinion que nous venons de développer.

Mais M. Boussingault, qui a analysé un grand nombre d'échantillons de manganèse et qui y a trouvé (1) constamment de l'acide nitrique, attribue la présence de cet acide à l'infiltration des eaux pluviales et chargées de matières organiques au travers des terrains dans lesquels se trouvent les gisements de manganèse; il rend cette explication très-probable dans la plupart des cas qu'il a examinés, en montrant qu'effectivement l'acide nitrique se rencontre dans toutes les substances qui ont eu le contact des eaux météoriques.

Il y a d'ailleurs une autre considération qui tend à rendre cette question indécise. D'après l'analyse n° 4 des ga

---

(1) Voyez *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 868 et 890.

provenant de la décomposition du manganèse de Giessen, en supposant que nous ayons complétement chassé l'air de nos appareils avant d'analyser le gaz, ce qui est à très-peu près exact, et d'après la proportion d'oxygène que nous avons extraite de ce manganèse, celui-ci devrait renfermer 3,6 pour 100 d'azote, tandis que l'analyse directe rapportée plus haut n'y constate que 1 millième d'acide nitrique. Il faut admettre que l'azote s'y trouve à un état particulier encore inconnu et qu'il faudrait rechercher par de nouvelles expériences. Nous admettons volontiers que nos déterminations, bien suffisantes pour un travail technique tel que celui que nous publions aujourd'hui, ne dispensent pas des recherches minutieuses que nous nous proposons d'entreprendre pour élucider cette question intéressante.

Au point de vue pratique, cette impureté du manganèse n'a absolument aucun inconvénient. Voici une expérience qui le prouve. Nous avons mêlé de l'oxygène avec un quart environ de son volume d'air et nous avons eu :

Platine fondu........	10 kilogrammes.
Oxygène employé.....	1200 litres.

Composition de cet oxygène :

Oxygène............	82,7
Azote....	17,3
	100,0

Cette opération, faite en une seule fois, n'aurait pas beaucoup mieux réussi avec le volume d'oxygène employé en le supposant pur.

En essayant le pouvoir comburant de l'oxygène au moment où il commençait à se dégager dans nos appareils, nous avons eu plusieurs fois une explosion très-violente. Nous ne pouvons expliquer cette explosion que par la présence de matières organiques mélangées accidentelle-

ment ou par fraude au manganèse. Il sera donc toujours prudent d'essayer les gaz au moyen d'une petite éprouvette quand on préparera de l'oxygène avec un manganèse qu'on n'aura pas encore expérimenté.

B. *Appareils de production.* — On trouvera dans la *fig.* 3 (*Pl. II*) la coupe du four qui nous a servi en même temps à faire nos coupellations de platine et à préparer l'oxygène au moyen du manganèse. Quand on ne se servait pas de la coupelle, on remplissait avec des briques l'intervalle qu'elle doit occuper, de manière à prolonger l'autel jusqu'en D. Nous avons d'ailleurs constaté que la chaleur perdue de la coupellation était bien suffisante à la décomposition complète du bioxyde de manganèse.

On charge le foyer F avec de la houille. Dans la seconde partie du four on place à demeure quatre grands cylindres en terre de 20 centimètres de diamètre intérieur. Ce sont des manchons destinés à recevoir la flamme du foyer, fermés, à leur partie inférieure par la portion de la sole sur laquelle ils viennent s'appuyer et à la partie supérieure par des briques convenablement taillées et percées d'un trou pour laisser passer le col des bouteilles que nous allons décrire. Ces quatre manchons sont reliés au massif supérieur du fourneau par des briques cimentées avec de la terre et qui forment la continuation de la voûte du réverbère.

Dans ces manchons on introduit des bouteilles en fonte munies d'une panse G, destinée à recevoir le manganèse, et d'un col C qui sort du manchon par un trou ménagé dans une brique mobile et servant de fermeture au manchon. Ces bouteilles elles-mêmes sont fermées par un obturateur conique en fer, ajusté sur l'ouverture des bouteilles et qu'on enfonce après l'avoir enduit d'un mélange de terre à poêle et de bourre de vache. L'obturateur est maintenu par des vis de pression VV qui le traversent et traversent également un collet TT ménagé à la fonte sur le col de la bouteille.

Enfin l'obturateur porte un crochet K qu'il faut fixer au collet TT et auquel est attachée une corde. Celle-ci s'enroule autour d'une poulie et soutient un poids qui fait équilibre exactement au poids de la bouteille chargée des 20 kilogrammes de manganèse qu'elle peut contenir. Sans cette précaution les parois de la fonte rougie s'affaisseraient sur elles-mêmes et augmenteraient de diamètre au point de ne plus pouvoir sortir du manchon. On doit laisser 2 centimètres de jeu entre le manchon et la bouteille.

Ces bouteilles ont 90 centimètres de hauteur totale, 16 de diamètre extérieur à la panse et 1 centimètre environ d'épaisseur. On ne doit les remplir de manganèse que jusqu'au point (déterminé par une première épreuve) où elles rougissent bien franchement. En adoptant les dispositions indiquées par notre figure, on pourra mettre du manganèse jusqu'au commencement du col des bouteilles.

Avant de faire fonctionner ces appareils, on les remplit d'eau pour s'assurer que la fonte n'est pas percée, puis on les charge de manganèse concassé dont les plus gros morceaux ne doivent pas avoir plus de 2 centimètres d'épaisseur. On ajuste alors un tube de fer taraudé L, qui se visse dans un trou muni d'un pas de vis qu'on a pratiqué à la partie supérieure du col de la bouteille un peu au-dessous du collet. On garnit les joints avec de la terre à poêle et du poil de vache, on ajuste les obturateurs avec les précautions déjà indiquées et on met les bouteilles en place dans leurs manchons. Avec des tubes de caoutchouc on fait communiquer chacun de ces tuyaux avec un petit barillet en cuivre tel que celui qui est dessiné dans la *fig.* 6 de la Planche de notre premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI, *Pl. II*). L'eau condensée et le gaz s'échappent ensemble et, traversant un flacon tubulé à sa partie inférieure dans lequel l'eau se rassemble, se rendent dans le laveur, dont nous allons donner une description détaillée, puis enfin dans le gazomètre.

Le laveur est une double caisse cylindrique en cuivre ou en plomb, composée de huit cylindres tous concentriques, en y comprenant le tube d'arrivée dd'. Celui-ci doit plonger jusqu'à la moitié de la hauteur de la caisse. La seconde cloison, terminée en a'', est percée de trous e, pratiqués sur un même plan horizontal et de 5 millimètres de diamètre : ces trous sont placés à un niveau supérieur de quelques millimètres à l'extrémité d du tube dd' d'arrivée. La quatrième cloison, terminée en a', est de même percée de trous e' de 2 millimètres de diamètre et placés à quelques millimètres au-dessus du niveau des trous e. La sixième cloison a plonge jusqu'au fond de la caisse et clôt l'appareil par une fermeture hydraulique. Toutes ces cloisons paires a'', a', a sont, ainsi que le tube d'arrivée dd', fixées par des soudures bien jointes à la paroi supérieure p de la caisse, et une fois qu'elles plongent dans l'eau que celle-ci doit contenir, elles interceptent toute communication directe entre leurs cavités cylindriques. K est le tube de sortie des gaz.

Un autre système de cloisons cylindriques empêche aussi le mélange des liquides de ces différentes cavités. La cloison extérieure AA ferme la caisse, les cloisons cylindriques A', A'', qui vont presque joindre la paroi supérieure p, en laissant pourtant un petit intervalle par où passeront les gaz, interceptent toute communication entre les diverses parties du liquide contenu dans la caisse. Ces cloisons A, A', A'', A''' sont toutes les trois soudées à la paroi inférieure P.

Des trous q sont placés à la partie inférieure de la paroi a. Un large trou O pratiqué dans la cloison A', et placé un peu au-dessous des ouvertures e qui donnent passage au gaz, fait communiquer le dernier intervalle annulaire avec le troisième. Celui-ci communique avec le premier intervalle annulaire par un trou O' placé à la partie inférieure de la cloison A''; enfin un trou O'', placé un peu au-dessous de l'orifice d, met le cylindre extérieur en communication avec le premier intervalle annulaire. Le liquide qui arrive par le

robinet R peut s'échapper par le tube T et le robinet r : un indicateur de niveau N montre la hauteur du liquide dans l'intérieur de la caisse.

Le gaz arrivant par le tube dd' soulève le liquide laveur, passe dans le second intervalle annulaire par sa partie supérieure, traverse le liquide par les trous e, passe encore par la partie supérieure dans le quatrième espace annulaire, traverse une troisième fois le liquide par les trous e' et sort par le tuyau K pour se rendre dans le gazomètre.

Le liquide laveur, qui est ici de la soude caustique en dissolution faible, arrive par le robinet R, traverse les trous q, pénètre par le trou O dans le second intervalle annulaire réservé au liquide, fait le tour de l'appareil en descendant pour arriver au trou O′ : de là, il fait le tour de l'appareil en montant pour arriver par le trou O″ dans le cylindre extérieur, d'où il s'échappe en descendant au moyen du tube T et du robinet r.

Toutes les surfaces cylindriques qui cloisonnent les gaz a, a', a'', les tubes R et dd' tiennent à la paroi supérieure p et peuvent être séparées du reste de l'appareil, ce qui permet de partager celui-ci en deux parties distinctes, de l'ouvrir et de le nettoyer de temps en temps, s'il s'y est fait des dépôts. (Les cloisons A, A′, A″, A‴ tiennent seulement à la paroi inférieure P.)

Enfin un niveau L permet de donner à l'appareil une position horizontale, de manière que les gaz s'écoulant par tous les trous e, e', e'' à la fois, le lavage s'effectue sur toute la surface des cloisons. L'appareil ne donne qu'une pression de 1 à 2 centimètres au gaz qui doit le traverser. Il porte en M un petit manomètre à air libre, qui permet de connaître la pression dans l'intervalle annulaire qui est en communication avec le gazomètre. Le manomètre placé sur le barillet qui reçoit directement la vapeur d'eau et l'oxygène donne la pression au sortir des bouteilles. Le gazomètre est construit de telle façon qu'on peut annuler la pression

due au laveur : la pression indiquée par le manomètre *m* devra donc être un peu inférieure à la pression extérieure, et, dans l'indicateur de niveau, le liquide laveur devra s'abaisser un peu au-dessous de la partie moyenne de l'appareil. La limite des pressions soit en plus, soit en moins par rapport à la pression ambiante qu'on peut communiquer au gaz arrivant par *dd'*, est mesurée par une colonne du liquide laveur égale à la moitié de la hauteur totale de l'appareil. On construira donc celui-ci en tenant compte de cette circonstance. Le laveur dont nous nous sommes servis avait 35 centimètres de haut, ce qu'on peut voir d'ailleurs d'après les cotes qui sont jointes aux planches.

Gazomètre. — Le gazomètre (*Pl. II*, *fig.* 1) dont nous nous sommes servis est en tôle forte de 2 à 3 millimètres d'épaisseur, rivée avec soin dans tous les joints. C'est un grand cylindre de $1^m,10$ de hauteur, et de $1^m,60$ de diamètre. Les deux parois horizontales sont réunies par un grand nombre de tirants en fer dont quelques-uns seulement sont représentés sur la figure.

Un trou d'homme placé à la partie supérieure laisse passer deux tubes munis de robinets, dont l'un LL mène le gaz jusqu'à la partie inférieure du gazomètre, dont l'autre MM, très-court, donne issue à l'oxygène quand on veut s'en servir. Un gros robinet à soupape SS, portant 5 centimètres de diamètre et terminé par un large tube de caoutchouc, donnera issue à l'eau (dont on suppose le gazomètre plein) quand on voudra introduire l'oxygène, et accès à l'eau d'un réservoir de 2 ou 3 mètres d'élévation quand on voudra se servir de l'oxygène.

La pression donnée au gaz dans le laveur et par suite dans l'appareil entier dépendra de la différence de niveau entre les extrémités L du tube d'arrivée du gaz et de l'extrémité T du large tube de caoutchouc, qu'on relèvera un peu à son extrémité pour lui donner une courbure et empêcher la rentrée de l'air. On peut également le faire plonger dans une

terrine au-dessus de laquelle l'eau débordera pour se rendre au dehors. On pourra donc remplir le gazomètre de gaz sous une pression quelconque : mais en général on s'astreindra à détruire seulement la pression due au laveur et au barillet, de manière que le gaz sortant des bouteilles n'éprouve aucune résistance, et qu'il ne puisse s'y faire d'aspiration.

Notre gazomètre contient $2^{mc},25$. Cette quantité de gaz est suffisante déjà pour fondre 30 à 40 kilogrammes de platine.

C. *Conduite de l'opération.*— Quand les bouteilles sont chargées et mises en place, que la partie supérieure des manchons est bien fermée avec des briques convenablement taillées, qu'on a placé et luté les bouchons des bouteilles, établi toutes les communications, sauf celles qui mettent le barillet en rapport avec le laveur, on met le feu dans le foyer et on le pousse le plus activement possible en ouvrant largement les registres qui communiquent avec la cheminée. Bientôt l'eau distille dans le barillet qu'on refroidit par un filet d'eau : elle vient d'abord des deux bouteilles qui sont sur le premier rang et ensuite des deux dernières. Le gaz qui passe en premier lieu éteint les bougies, n'est pas absorbable par la potasse, c'est de l'azote; puis souvent il devient explosif, ce qui provient soit des matières organiques contenues dans le mélange, soit peut-être d'un peu d'eau que décompose le fer et dont l'hydrogène se mêle dans le barillet aux premières bulles d'oxygène. Nous avons dit déjà qu'à cause de cette circonstance il fallait toujours faire l'essai des gaz au moyen d'une éprouvette, et non pas en approchant simplement une allumette enflammée de l'orifice par lequel il se dégage. Nous avons eu ainsi une explosion extrêmement forte, qui nous a averti du danger de ce mode d'essai.

Quand l'oxygène rallume vivement une bougie présentant un point en ignition, on met en communication tous les appareils de condensation et de purification avec le tube L (*Pl. II*, *fig.* 1). On fait arriver un petit filet de

soude caustique étendue par le robinet R du laveur (*Pl. II*, *fig.* 5), de manière à donner une vitesse d'écoulement de 1 litre à 1 ½ litre par heure, et on en fait écouler autant par le robinet *r* pour que le niveau de l'eau dans l'indicateur reste constant; on ouvre entièrement le robinet SS du gazomètre (*Pl. II*, *fig.* 5) et on règle la hauteur de l'extrémité T du caoutchouc, de manière que la pression soit nulle dans les bouteilles de fonte.

A partir de ce moment l'appareil ne demande plus aucun soin : il se règle de lui-même. On pousse le feu sans ménagement de manière que la vitesse de dégagement du gaz peut aller jusqu'à 800 litres à l'heure. Si on a mis le feu dans le foyer à 7 heures du matin, le four n'est rouge qu'à midi et la production de l'oxygène n'est à son maximum qu'à 3 heures. Vers 6 heures du soir on charge le fourneau, on ferme presque entièrement le registre de la cheminée et on relève un peu le niveau du tube T (*Pl. II*, *fig.* 1) du gazomètre, de manière à maintenir dans tout l'appareil une pression un peu plus forte que la pression extérieure, ce que l'on estime facilement au moyen du manomètre à eau placé sur le barillet, et on laisse l'opération à elle-même pendant toute la nuit. Le lendemain, on ferme les robinets du gazomètre, on met le tube T en communication avec le réservoir d'eau et on en fait entrer un peu dans le gazomètre jusqu'à ce que le manomètre à air libre P (*Pl. II*, *fig.* 1) revienne exactement au zéro. On ferme alors le robinet S, et, si l'on remplace les bouteilles de fonte par de nouvelles que l'on a remplies de manganèse, l'appareil peut fonctionner immédiatement. Dans une fabrication courante, il faudrait avoir plusieurs gazomètres et préparer l'oxygène d'une manière continue. On ferait une grande économie de combustible. On enlèverait les premières bouteilles dès qu'elles seraient épuisées (ce qui se voit facilement en enlevant les caoutchouc qui les relient au barillet et trempant leurs extrémités dans l'eau pour s'assurer qu'il

ne se dégage plus de gaz), et on les remplacerait par de nouvelles bouteilles toutes chargées. Le barillet rendant les quatre bouteilles indépendantes les unes des autres, les vérifications peuvent se faire à un moment quelconque de l'opération. Les deux bouteilles les plus éloignées du foyer mettant un peu plus de temps à s'épuiser, on ne les remplacerait que lorsque tout dégagement de gaz venant de leur intérieur aurait complétement cessé. On comprendra combien cette continuité de l'opération peut apporter d'économie dans la fabrication de l'oxygène, quand on comparera la quantité de charbon nécessaire à la mise en train avec la quantité de charbon nécessaire à la production de l'oxygène lui-même au moment où le four est déjà chaud. Seulement, en marche continue, il ne faudra faire communiquer les bouteilles récemment introduites dans leurs manchons avec le barillet que lorsque le gaz qui s'en échappera rallumera vivement une bougie présentant un point en ignition.

Nos bouteilles de fonte ont marché régulièrement pendant plus de six mois. Nous n'en avions que quatre. L'une d'elles, qui avait un défaut, s'est brisée à la suite des deux ou trois premières chauffes. Des trois autres, deux sont encore en très-bon état, une seule a été détruite par le feu le dernier jour de nos opérations. En la brisant nous avons pu constater que la fonte s'était transformée sur une partie de son épaisseur, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur, en oxyde magnétique très-compacte, imperméable aux gaz et présentant une très-grande résistance. La partie centrale était encore de la fonte ou du fer, la partie qui avait cédé correspondait précisément à une ouverture, résultant d'une imperfection dans la coulée et qu'on avait bouchée avec un rivet en fer dont les bords avaient été rabattus sur la fonte. Il nous est permis de croire que des bouteilles de fonte bien fabriquées et bien éprouvées résisteraient plus d'une année à un service régulier. Aussi nous pensons que le prix des vases ne doit intervenir que d'une manière insensible dans

le prix de revient de l'oxygène fabriqué avec le manganèse. Ces bouteilles pesaient 26 kilogrammes et coûtaient 36 francs les 100 kilogrammes.

Quant aux manchons, ils doivent être faits avec des terres qui résistent bien au feu sans être réfractaires et on doit employer pour leur fabrication une pâte dans laquelle on introduit une très-forte proportion d'un ciment très-grossier. Ils ne se sont cassés que très-rarement dans nos opérations et toujours par le choc des bouteilles au moment de leur extraction, l'intervalle que nous avions laissé entre la fonte et la terre étant insuffisant, beaucoup plus petit que celui que nous avons indiqué dans la description qui précède. Ces manchons qui étaient d'un tiers trop hauts pour notre fourneau et que nous étions obligés de faire couper, nous revenaient à 15 francs chacun. Nous avons oublié de dire qu'ils étaient placés très-près l'un de l'autre dans le four, si bien qu'il n'y avait que 3 centimètres de distance de l'un à l'autre et de chacun d'eux aux parois latérales du four, pour que la flamme, forcée de passer également en haut et en bas, chauffât d'une manière régulière toutes leurs surfaces.

Quand on fait servir les bouteilles pour la première fois, le charbon de la fonte et de la brasque adhérente à la surface donne une assez grande quantité d'acide carbonique, si bien que le rendement en oxygène en est diminué. En voici une preuve dans l'opération qui suit, où notre laveur n'ayant pas encore été installé, le gaz avait traversé un flacon de 5 litres plein de fragments de potasse. Ce flacon s'est, en absorbant l'acide carbonique, échauffé à plus de 100° et le gaz n'a pas été aussi bien dépouillé d'acide carbonique qu'il l'aurait été par notre laveur.

Manganèse de Giessen introduit dans les bouteilles..	66 kilogr.
Oxygène produit	2250 lit.

Composition de cet oxygène.

Azote et oxygène	96,6
Acide carbonique	3,4
	100,0

Le gaz était mesuré par un compteur très-sensible interposé entre le laveur et le gazomètre.

Dans les autres opérations nous sommes arrivés à de meilleurs résultats, comme on va le voir par les rendements que nous rapportons; nous avons aussi mesuré avec soin le charbon dépensé pour établir le prix de revient fixé plus loin.

Manganèse de Giessen..........................		66 kil.
Oxygène produit........................	3024 lit.	310 lit.
Oxygène resté dans les deux dernières bouteilles et retiré le lendemain..........	386 lit.	
Charbon dépensé pour les 500 premiers litres.	68 kil.	120 kil.
Charbon dépensé pour les 2524 derniers litres.	52 kil.	
Vitesse maximum à l'heure........................		800 lit.
Oxygène par kilogramme........................		$51^{lit},7$
Charbon dépensé par mètre cube pour les premières portions de gaz..............................		136 kil.
Charbon dépensé par mètre cube pour les dernières portions de gaz............................		$20^{kil},6$
Charbon dépensé en moyenne par mètre cube.......		$25^{kil},2$

La dépense de charbon est restée la même dans toutes les opérations que nous avons faites après celle-ci.

Le résidu de la fabrication de l'oxygène a été vendu à un fabricant de produits chimiques au prix de 10 francs les 100 kilogrammes : il était destiné aux verriers, qui le préfèrent au manganèse cru, parce qu'il a perdu 12 pour 100 d'eau et d'oxygène, qui n'ont qu'une influence mauvaise ou nulle dans la préparation du verre.

L'opération à elle seule ne peut suffire à occuper un ouvrier qui toutes les heures charge le fourneau, sans avoir

jamais à toucher à aucune partie de l'appareil, de sorte que nous estimons qu'avec des appareils suffisamment grands un seul ouvrier pourrait fabriquer facilement 10 mètres cubes d'oxygène par jour.

Avec ces éléments on peut calculer le prix de revient de l'oxygène extrait du manganèse de Giessen sur les bases suivantes :

	fr
66 kilogrammes à 27 francs les 100 kilos (à Paris).....	17,82
Main-d'œuvre..............................	1,19
Combustible	2,72
Entretien des appareils, etc..............	0,50
Total.....	22,23
Dont il faut retrancher la valeur de 58 kilogrammes de manganèse rouge à 10 francs les 100 kilogrammes....	5,80
Prix de 3410 litres d'oxygène.............	16,43
Ou pour 1 mètre cube......................	4,87

On calcule ainsi pour les manganèses que nous avons analysés les prix de revient suivants :

	Prix des 100 kilogrammes.	Prix du mètre cube d'oxygène.
		fr
Romanèche........	10 francs	4,86 (1)
Espagne...	16	3,45
Pyrenées..........	18	3,86
Giessen...........	27	4,87
Italie............	40	5,98 (2)

(1) Les résidus de ce manganèse n'ont pas été comptés : ils sont sans valeur à Paris, à cause de leur teneur considérable en fer. Ils pourraient être utilisés seulement dans les usines où on fabrique le verre à bouteille.

Nous ferons remarquer à cette occasion que le manganèse rouge serait bien supérieur au bioxyde, qui perd de l'eau et de l'oxygène à une si basse température, dans la plupart de ses usages en verrerie et en métallurgie. Le dosage du manganèse rouge est plus facile à faire, à cause de la constance de sa composition et de la variabilité de composition en eau et oxygène du manganèse naturel. Il est encore bien suffisamment oxydant pour les verriers et il est préférable quand on veut le faire entrer dans la composition des substances qu'on introduit dans les creusets où l'on fond l'acier, dans les fours à puddler où on fabrique l'acier puddlé, etc.

(2) Le résidu d'un pareil manganèse vaut incontestablement plus de

On a admis pour ces calculs les données suivantes, appuyées sur les expériences précédentes :

Charbon nécessaire pour décomposer 100 kilogrammes de manganèse..........	206 kil.
Main-d'œuvre pour 100 kilogrammes de manganèse...	$1^{fr},81$
Usure des appareils, etc., par 100 kilogrammes de manganèse................................	$0^{fr},75$

Nous proposerons un procédé que nous croyons plus économique pour préparer l'oxygène. Mais nous ferons remarquer que pour une industrie qui aurait intérêt à préparer ce gaz et qui serait à proximité d'une verrerie, d'une aciérie ou d'une usine où le manganèse fût employé, dans des opérations de voie sèche, la matière première prenant, après sa calcination, une valeur plus grande qu'auparavant, pourrait n'être pas comptée dans le prix de revient. Dans ce cas l'oxygène reviendrait à $1^{fr},34$ le mètre cube ou 1 franc le kilogramme en fabrication intermittente : en fabrication continue le prix serait considérablement abaissé.

II° *Chlorate de potasse.*— Le chlorate de potasse donne 271 litres d'oxygène par kilogramme. Un de ses inconvénients consiste dans la difficulté de son maniement. On parvient pourtant à rendre sa décomposition régulière et à supprimer tout danger dans la fabrication en le mélangeant, avant de le décomposer, avec une ou deux fois son poids de manganèse qui sert indéfiniment, pourvu qu'on le lave après qu'il a servi, ce qui est d'ailleurs indispensable pour retrouver le chlorure de potassium dont la valeur ne

---

10 francs les 100 kilogrammes, de sorte que ce prix de revient est trop élevé. Il en est de même pour le Giessen, de sorte qu'on peut admettre que le prix du mètre cube d'oxygène est en moyenne de 4 francs, quels que soient l'origine et le prix du manganèse employé.

doit pas être négligée dans la fixation du prix de l'oxygène.

Nous avons constaté que le chlorate de potasse donnait à une basse température la quantité théorique de l'oxygène qu'il contient, que le prix du chlorure de potassium couvrait sensiblement les frais de fabrication, de lavage, d'évaporation du chlorure de potassium. Malgré cela le mètre cube préparé avec ce sel revient encore à 10 francs à très-peu près. Comme le chlorure de potassium ne peut être transformé en chlorate de potasse que par le chlorure de chaux, fabriqué lui-même avec le manganèse, il n'y a pas d'espoir que l'oxygène préparé par cette méthode puisse être préféré au gaz que l'on obtient directement avec le manganèse. Cependant, à cause de la facilité avec laquelle cette préparation s'exécute, nous avons cru devoir mentionner brièvement les résultats de nos essais.

III° *Chlorure de chaux.*— Le chlorure de chaux chauffé au rouge sombre donne par kilogramme de 40 à 50 litres d'oxygène, mêlé à un peu de chlore dont on peut se débarrasser soit en ajoutant un peu de chaux éteinte au chlorure pour le rendre fortement alcalin, soit en lavant le gaz par de l'eau alcaline. Le premier moyen serait plus économique et permettrait d'ailleurs l'emploi des vases de fer. Il faudrait éviter de pousser la chaleur jusqu'au point où le chlorure de calcium, qui reste comme résidu, entre en fusion, ce qui d'ailleurs arriverait moins facilement avec un mélange de chaux éteinte et de chlorure de chaux.

Le prix de revient de l'oxygène, non compris les frais d'extraction qui sont peu considérables, sera au moins quatre fois et demie plus élevé que le prix du kilogramme de chlore ou $3^{fr},60$ environ. Le mètre cube reviendrait donc à 5 francs. Dans les laboratoires, ce mode de préparation de l'oxygène par le chlorure de chaux est très-commode, très-expéditif et même économique, par rapport au manganèse. Sa production est très-régulière et ne présente d'ailleurs aucun danger : nous recommandons particulière-

ment ce procédé aux chimistes. La calcination du chlorure de chaux peut se faire dans un vase de verre. On le mélangera avec un peu de chaux éteinte, avant de l'introduire dans la cornue, et on lavera le gaz avec un peu de lessive alcaline avant de le recueillir.

IV° *Nitrate de soude.* — Berzelius donne le salpêtre comme une des matières dont on peut extraire facilement l'oxygène. M. Balard nous a fait observer en outre que le nitrite de soude que l'on peut obtenir comme produit de la décomposition incomplète de nitrate de soude, pouvait être employé aussi bien et aussi économiquement que le nitrate à la production des vapeurs nitreuses qui servent, dans les chambres de plomb, à fixer l'oxygène de l'air sur l'acide sulfureux pour transformer ce dernier gaz en acide sulfurique. Nous avons donc cru nécessaire d'expérimenter sur cette matière, seulement pour être fixés sur la facilité avec laquelle elle se manie et pour étudier la composition des gaz qui résultent de sa calcination à basse température. Cette chaleur doit être telle, qu'on ne produise que des quantités insignifiantes de gaz azotés. La production du gaz nitreux qui se manifeste au commencement de l'opération est inévitable, mais ce gaz étant très-soluble dans l'eau, peut être recueilli et utilisé. Quant au protoxyde d'azote, sa présence correspond à une perte d'acide nitreux enlevé à la soude qui devient libre et dont la valeur est moindre que la valeur du nitrite qu'il faut conserver à tout prix, au risque de laisser encore dans le résidu une forte proportion de nitrate non décomposé.

On a pris du nitrate de soude brut de commerce, humide.................................. 1 kilogramme.

On l'a introduit dans une bouteille à mercure qu'on a chauffée au rouge sombre vers 700° à peu près, on a obtenu :

1° Vapeurs nitreuses...............

2° Gaz très-comburant............ 120 litres.

La composition de ce gaz était :

Oxygène et un peu de protoxyde d'azote....	74,2
Azote..................................	25,8
	100,0

On a enlevé le feu au moment où les gaz commençaient à devenir très-riches en azote. Le résidu très-alcalin contenait beaucoup de nitrite et peu ou point de nitrate. La cornue n'avait pas été attaquée d'une manière sensible. L'opération marche très-vite au moment où la décomposition commence, et demanderait des précautions si on l'exécutait sur une forte proportion de nitrate de soude.

V° *Nitrate de baryte.* — Nous devions nécessairement expérimenter le procédé de M. Boussingault pour l'extraction de l'oxygène de l'air au moyen de la baryte : les belles expériences de M. Boussingault (voyez *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXV) ne laissaient pas grand'-chose à faire au point de vue théorique ; mais nous avons voulu rechercher les conditions dans lesquelles il faudrait se mettre pour opérer en grand, et on verra qu'elles sont très-simples.

A. *Décomposition du nitrate de baryte.* — La décomposition du nitrate de baryte donne naissance à des vapeurs nitreuses, à du protoxyde d'azote et à de l'oxygène. Le gaz qui en résulte est fortement comburant : il peut servir à la fusion du platine en produisant des effets calorifiques qui sont à très-peu près proportionnels à sa richesse en oxygène.

Nous avons pris du nitrate de baryte fondu que nous avons introduit dans une cornue de grès placée dans un fourneau et communiquant avec un gros tube de Liebig de $\frac{3}{4}$ de litre de capacité, que nous avions construit avec de petits ballons de $\frac{1}{8}$ de litre réunis entre eux par des tubes soudés à la lampe. Ce tube contenait une lessive de soude concentrée ne perdant pas trace d'humidité

par le passage des gaz qui eux-mêmes étaient secs, puisque nous opérions sur du nitrate de baryte fondu et en gros fragments. Les gaz recueillis dans des cloches ou dans un gazomètre gradué étaient mesurés à la pression extérieure.

Nous avons opéré sur 200 grammes de nitrate de baryte.

Nous avons obtenu :

Acide nitreux, vapeurs nitreuses.	$5^{gr},80$ (1)
Gaz recueilli.	$47^{lit},55$
Pression.	760^{mm}
Température.	24°
Baryte restée dans la cornue. . . .	114^{gr}

Analyse du gaz passé au dernier moment.

Protoxyde d'azote.	1,6
Azote.	37,2
Oxygène.	61,2
	100,0

Analyse du gaz de l'opération entière.

Protoxyde d'azote.	1
Azote.	32,3
Oxygène.	66,7
	100,0

Cette opération nous a fait voir que le nitrate de baryte se décompose entièrement à une chaleur peu élevée qui est le rouge simple, qu'il donne en vapeurs nitreuses une quantité d'acide capable de saturer 10 pour 100 de la baryte qui reste comme résidu, et des gaz comburants qu'on peut employer purs ou mélangés d'oxygène à la fusion du platine, enfin que 1 kilogramme de nitrate de baryte donne 238 li-

(1) Ce nombre est un peu faible : un peu de vapeur nitreuse avait réellement échappé à la condensation, et se décelait par son odeur dans les gaz recueillis.

tres de ces gaz mélangés, ou bien 192 litres d'oxygène pur ou mélangé de protoxyde d'azote. Nous ferons remarquer à ce propos que le protoxyde d'azote, d'après les expériences de MM. Favre et Silbermann, donnant pendant la combustion une quantité de chaleur plus grande que l'oxygène qu'il contient, son emploi est probablement aussi avantageux que celui de l'oxygène pur.

B. *Préparation du bioxyde de baryum.* — Nous avons opéré sur 5 kilogrammes de baryte anhydre que nous avons introduits dans une bouteille à mercure percée à ses deux extrémités d'un trou dans lequel on avait introduit un canon de fusil. L'air était amené par un soufflet dans la bouteille chauffée au rouge par du coke, il en sortait par un des canons de fusil, ce qui permettait d'en recueillir une certaine portion destinée aux analyses.

Nous devons avertir ici qu'on n'obtiendra jamais un bon résultat en employant des quantités considérables de baryte si on n'emploie pas de la baryte absolument exempte de nitrate ou de nitrite, en général de matières fusibles. Dans toutes nos opérations, qui ont été conduites avec les précautions indiquées par M. Boussingault, nous avons obtenu en grand des résultats moins avantageux sans doute que les siens, mais à très-peu près concordants avec ceux que l'on trouvera dans son Mémoire. Seulement nous avons été obligés d'appliquer à nos appareils une chaleur bien plus intense, à cause de l'épaisseur de la couche des matières employées, et nous avons dû renoncer à l'emploi de l'air saturé d'humidité pour révivifier le bioxyde de baryum. Si l'air contient beaucoup d'humidité, comme on en fait passer des masses considérables au travers de l'appareil, il se forme de l'hydrate de baryte, la baryte caustique s'en imprègne en perdant sa porosité, enfin elle finit par devenir pâteuse, si bien qu'on ne peut plus l'extraire des bouteilles à mercure. Avec des appareils à grande surface contenant peu de matière, on n'a pas à

craindre de pareils accidents, parce que la chaleur nécessaire est moins intense.

Dans ces conditions l'absorption de l'oxygène de l'air est moins complète, et dans toutes nos expériences nous avons en moyenne dépouillé l'air sec du tiers de l'oxygène qu'il contient, en saturant à peu près exactement la baryte. Nous n'avons même bien réussi qu'en employant pour fournir le vent la petite trompe (*Pl. I*, *fig.* 1) dont nous avons donné déjà la description. En sortant de la trompe avec une vitesse constante de 600 litres à l'heure, l'air doit être desséché et privé d'acide carbonique, en traversant un réservoir rempli de chaux vive : l'acide carbonique produit encore un plus mauvais effet que l'eau, car le carbonate de baryte, fusible comme l'hydrate, est en outre moins décomposable par l'oxygène. Nous pensons qu'avec ces précautions la baryte, quand elle sera introduite dans le commerce au bas prix que les expériences de M. Kuhlmann doivent faire considérer comme très-prochainement réalisable, sera applicable à la production de l'oxygène. En huit à dix opérations elle donnerait les trois quarts de son poids d'oxygène ou 50 mètres cubes d'oxygène par 100 kilogrammes de baryte calcinée. La baryte devrait alors être révivifiée par l'acide nitrique, et on trouverait $\frac{1}{10}$ de cet acide en lavant avec de la baryte à révivifier les gaz provenant de la décomposition du nitrate.

La quantité d'air *à peu près* sec qu'il faudrait faire passer dans les appareils, pour la production intermittente du bioxyde de baryum et la préparation de 50 mètres cubes d'oxygène (cet oxygène est très-pur), serait de 750 mètres cubes, d'après nos expériences effectuées sur 5 kilogrammes de baryte.

L'appareil lui-même serait très-simple : il se composerait de 4 bouteilles disposées et chauffées comme celles qui servent au manganèse. Seulement on devrait y adapter, comme nous l'avons fait pour nos expériences avec la bou-

teille à mercure, un tube de fer partant du col et se rendant au fond de la couche de baryte. Les appareils figurés dans la *Pl. II*, *fig.* 3, ainsi modifiés et contenant 100 kilogrammes de baryte, seraient alternativement chauffés au rouge et traversés par un courant d'air sec, puis chauffés au rouge vif et mis en communication directe avec le gazomètre sans l'intermédiaire d'aucun autre appareil que le barillet, qui rend chaque partie indépendante des autres. Après l'expulsion de l'oxygène, on peut immédiatement faire passer l'air en ôtant le feu : le refroidissement dû au courant rapide de gaz et à la cessation de toute combustion sur la grille, les registres étant tout à fait fermés, sera, d'après notre estime, bien suffisant pour déterminer au bout de quelques instants l'absorption de l'oxygène de l'air. Il est certain même que cette suroxydation ne se complétera qu'à la condition de maintenir la température en brûlant un peu de charbon sur la grille.

Pour opérer d'une manière certaine, il faudrait avoir deux fours et deux systèmes d'appareils complets. La révivification du bioxyde est beaucoup plus longue et dépense même plus de combustible que la décomposition de ce même oxyde, quand le four est monté à la chaleur convenable. Dans nos bouteilles à mercure cette seconde partie de l'opération marchait avec une rapidité extrême.

Nous n'aurions pas hésité à employer ce procédé pour la préparation de l'énorme quantité d'oxygène que nous avons consommée dans nos expériences, et nous ne nous serions pas même arrêtés au prix considérable du nitrate de baryte que l'on trouve aujourd'hui dans le commerce, s'il ne nous avait fallu consacrer une somme encore plus considérable aux appareils destinés à la décomposition du nitrate de baryte. Cette opération est très-difficile, elle exige l'emploi de vases de fonte d'une grande capacité, et cette question, qui nous paraît aujourd'hui la seule à étudier, n'aurait peut-être pas réussi dans un laboratoire comme celui de l'École

Normale aussi bien qu'elle réussirait dans une usine en possession de ces cylindres de fonte épais dans lesquels on fabrique l'acide nitrique. C'est en effet dans des appareils de ce genre que doit s'effectuer la décomposition du nitrate de baryte. La baryte obtenue dans le fer est fortement colorée en noir, mais la quantité d'oxyde de fer correspondant à cette coloration intense est très-petite. A cette différence près, elle ressemble à la baryte de nos laboratoires.

VI° *Sulfate de zinc.* — Le sulfate de zinc, résidu de la production de l'électricité voltaïque, est une matière dont on cherche l'emploi aujourd'hui : on n'a jamais pensé à en extraire l'oxygène, qu'il fournit pourtant avec une extrême facilité. Nous allons en donner une preuve au moyen des expériences suivantes :

Nous avons pris du sulfate de zinc du commerce que nous avons desséché et que nous avons introduit dans une cornue de grès. Les gaz sortant de la cornue de grès se rendaient, par l'intermédiaire d'un petit tube de platine refroidi par un courant d'eau, dans un laveur à acide sulfureux représenté dans la *fig.* 4 de la *Pl. II*, lequel sera décrit un peu plus tard lorsque nous parlerons de la décomposition de l'acide sulfurique. L'acide sulfureux, l'un des produits de la décomposition du sulfate de zinc, s'y condense, et l'oxygène se rend dans un compteur à gaz ou dans un gazomètre gradué. La cornue doit être chauffée au rouge un peu plus clair que si l'on voulait décomposer du manganèse, et l'on y trouvera à la fin de l'opération de l'oxyde de zinc très-léger, légèrement coloré en jaune et qui ne retient plus que des traces d'acide. Il distille un peu d'eau, et à la fin on trouve dans le tube de platine un peu d'acide sulfurique fumant. La cornue après l'opération est parfaitement intacte : l'oxyde de zinc, en effet, ne se combine que très-difficilement avec la silice, comme on va en avoir la preuve.

La température employée n'était pas assez forte pour que,

sur la grille du fourneau, les cendres du coke se convertissent en mâchefer; nous l'estimons à peu près égale à la température de fusion de l'argent : c'est le rouge franc.

Voici les résultats de cette opération :

Sulfate de zinc du commerce cristallisé	1000 grammes.
Desséché à 200 ou 300° (il contient encore	
3,5 pour 100 d'eau....................	582
Résidu d'oxyde de zinc..................	287
On a pris de cet oxyde de zinc	100
qui, lavés, ont laissé dissoudre : sulfate de zinc	0,70
On a obtenu : oxygène..............	38 litres.
Oxygène calculé.........................	38,7
Perte en oxygène pour 100.	0,2

La composition du résidu était :

Oxyde de zinc...........	99,3
Sulfate de zinc..........	0,7
	100,0

Nous pensions qu'en ajoutant de l'argile broyée à du sulfate de zinc cristallisé, faisant un mélange qui se liquéfie à 100° et devient très-intime en se desséchant, nous aurions de meilleurs résultats, ou plutôt que nous pourrions abaisser beaucoup la température de la décomposition; il n'en a pas été ainsi, comme on le verra par les deux expériences suivantes :

1° Sulfate de zinc cristallisé................		1000 grammes.
Argile.................		300
Mélange desséché....................		905
Oxygène obtenu..........		35^{litres},7
Résidu d'argile et d'oxyde de zinc		551 grammes
Sulfate de zinc non décomposé, p. 100	4,0	
Perte en oxygène .... »	7,9	
Acide sulfurique condensé.... »	3,9	

2° Sulfate de zinc cristallisé	....	1000 grammes.
Argile	....	680
Mélange desséché	....	1150
Sulfate de zinc échappé à la décomposition, pour 100	....	7,4

Le sable nous a donné encore de plus mauvais résultats : en chauffant 2 parties de sulfate de zinc desséché et 1 partie de sable siliceux à une température rouge, nous n'avons décomposé que 64 pour 100 de sulfate de zinc, et il s'est formé très-peu de silicate de zinc.

Ainsi 100 kilogrammes de sulfate de zinc anhydre, d'après nos expériences, donneront $6^{mc},8$ d'oxygène, c'est-à-dire beaucoup plus que le meilleur manganèse du commerce, en laissant un résidu utilisable (pour la peinture ou la fabrication du zinc) de 51 kilogrammes d'oxyde de zinc et en produisant 22 kilogrammes d'acide sulfureux, dont l'emploi pourrait se trouver, comme nous l'indiquerons plus loin.

Les appareils de fabrication en grand seraient très-simples : on emploierait une cornue à gaz de petite dimension ou des cornues à zinc de la Vieille-Montagne, posées horizontalement dans un four, et les gaz, lavés dans l'appareil déjà décrit pour le manganèse, ou dans ceux que représente la *fig.* 4 de la *Pl. II*, et dont nous allons parler, se rendraient dans le gazomètre de la *fig.* 1 (*Pl. II*). Les appareils de fermeture employés pour les cornues à gaz, et adaptés à des appareils plus petits, conviendraient parfaitement à cette fabrication. Les dispositions que nous avons décrites, et qui nous permettent d'obtenir les gaz, sans produire de pression dans les appareils générateurs, rendent très-facile l'emploi des cylindres de terre de grande dimension.

VII° *Acide sulfurique.* — L'acide sulfurique a la propriété de se décomposer au rouge naissant, d'une manière complète, en acide sulfureux et oxygène. L'acide sulfureux est

très-fréquemment employé dans l'industrie soit à l'état de dissolution aqueuse saturée, soit à l'état de sulfite de soude, soit à l'état d'hyposulfite de soude qu'on obtient au moyen du sulfite de soude et du soufre. Pour tous ces usages l'acide sulfureux pur et dépouillé d'azote s'obtient par la décomposition de l'acide sulfurique par un corps réducteur : il était donc naturel d'essayer de préparer de l'acide sulfureux en utilisant l'oxygène. En y réfléchissant bien, nous avons vu que l'oxygène préparé avec le manganèse est encore à un prix tel que, même en perdant l'acide sulfureux, nous pouvions essayer d'obtenir le gaz avec bénéfice par la décomposition de l'acide sulfurique. En effet, l'acide sulfurique à 60° (densité 1,69), préparé par les pyrites, et tel qu'on l'obtient par l'évaporation dans le plomb, ne revient pas à plus de 5 à 6 francs les 100 kilogrammes ; et comme ces 100 kilogrammes contiennent 64 kilogrammes d'acide anhydre, produisant 13 kilogrammes ou 9 mètres cubes d'oxygène, il s'ensuit que l'oxygène pris dans l'acide sulfurique ne coûte guère que $0^{fr},66$ le mètre cube, c'est-à-dire beaucoup moins que dans toute autre substance connue, sauf peut-être le sulfate de zinc. D'ailleurs l'équivalent d'acide sulfureux dans les sulfites et les hyposulfites ayant une valeur bien plus considérable que l'équivalent d'acide sulfurique anhydre de l'acide à 60°, on pourrait concevoir qu'une industrie qui utiliserait l'oxygène pur pourrait préparer ce gaz comme produit dérobé de sa fabrication. Ces réflexions nous portent à engager les industriels qui peuvent améliorer leur fabrication en employant l'oxygène, à considérer désormais ce gaz comme étant tout à fait à leur portée par la facilité de sa production, et surtout par le prix de son équivalent qui est 6, 3 fois moindre que celui du chlore, ce gaz valant $0^{fr},66$ le kilogramme. $\left(\frac{8}{35,5\times 1,43}=\frac{1}{6,3}\right)$.

Il est clair que si on pouvait l'emprunter directement à l'air, l'oxygène pur serait aujourd'hui d'un usage

journalier. Pour l'éclairage, en particulier, on s'en servirait très-fructueusement pour obtenir une lumière très-brillante : nous avons vu fonctionner chez MM. Rousseau frères, fabricants de produits chimiques à Paris, des lampes à flamme éclatante, alimentées par du gaz oxygène, et dont l'emploi était fort peu coûteux et le pouvoir éclairant considérable. Cependant ce gaz, préparé en petite quantité dans leur usine au moyen du manganèse, ne leur coûtait pas beaucoup moins de 10 francs le mètre cube, prix auquel ils le vendaient enfermé dans de grands sacs de caoutchouc. La densité très-grande de l'oxygène par rapport au gaz de l'éclairage, la facilité avec laquelle on peut l'emprisonner dans les réservoirs où l'on comprime le gaz portatif, son innocuité absolue, détermineront peut-être des essais dans ce sens que nos travaux sur la matière rendront possibles, nous l'espérons.

A. *Appareils de décomposition de l'acide sulfurique.* — Cet acide se transforme au rouge presque sombre en acide sulfureux, eau et oxygène. Quand on veut obtenir un dégagement rapide dans des vases de dimensions restreintes, ce qui est toujours plus commode, il faut dépasser un peu la température rigoureusement nécessaire et multiplier considérablement le contact de l'acide avec les surfaces échauffées.

Nos premières expériences ont été faites dans une cornue en grès tubulée, semblable à celle que nous représentons dans la *fig.* 4 de la *Pl. II.* Cette cornue C avait une capacité de 10 litres, elle était pleine de fragments de brique réfractaire qui résiste indéfiniment à l'action de l'acide sulfurique. Un tube de fer F, surmonté d'un tube en S, laissait arriver l'acide provenant d'un flacon de Mariotte M, muni d'un robinet de verre, jusqu'au fond de la cornue. Un tube de cuivre T, entrant à frottement dans un bouchon en charbon de cornue B, amenait les vapeurs dans un serpentin A. L'appareil ainsi construit fonctionnait très-bien en donnant une vitesse de 150 litres à l'heure. Mais il vaut

mieux d'abord remplacer le tube de fer par un tube de platine scellé dans la tubulure de la cornue au moyen d'un lut en terre à poêle et poil de vache, maintenu par des tessons de porcelaine et recouvert par une enveloppe E ou tube en grès qui le protége contre le contact des charbons et de la flamme. Nous avons ensuite remplacé le tube en cuivre T par un petit tube en platine, en le mastiquant avec du lut argileux dans le bouchon en charbon de cornue B, et en lutant celui-ci également au col de la cornue avec un mélange de terre à poêle et de bourre de vache. Enfin, nous avons diminué considérablement le volume de la cornue en l'emplissant avec des lames minces de platine accumulées depuis la panse jusqu'aux parties du col qui sont encore rougies par le feu. Ainsi, avec une cornue de 1 litre seulement, nous avons obtenu une vitesse de 60 litres à l'heure. Avec une cornue de 5 litres on irait facilement à la vitesse de 200 litres à l'heure. C'est la disposition à laquelle nous nous sommes arrêtés et qui a été représentée dans notre figure.

Mais l'appareil le plus commode, et sans doute le plus économique, sera un tube de platine recourbé en forme de serpentin ou d'hélice dont le pas sera aussi petit que possible, serpentin rempli de mousse de platine et chauffé par une flamme oxydante de coke ou de bois. Dans le serpentin, l'acide devra tomber sur une petite capsule de platine mobile sur laquelle il s'évaporera pour y laisser les traces de sulfate de plomb qu'il peut contenir, et qui n'a d'ailleurs aucune action sur le platine dans une atmosphère d'oxygène. L'acide arsénieux ne sera pas plus nuisible.

B. *Réfrigérant.* — L'eau volatilisée avec l'acide sulfureux et la petite quantité d'acide sulfurique échappée à la décomposition se condensera dans le serpentin en plomb A et s'écoulera dans le vase florentin D. La jonction entre le tube de platine T et le tube de plomb du serpentin se fait au moyen d'un tube de caoutchouc et en un point tel, que

l'eau du réfrigérant puisse mouiller partout et refroidir la surface du caoutchouc : celui-ci, en négligeant cette précaution, s'échaufferait d'une manière dangereuse au contact des gaz qui s'y meuvent avec une rapidité considérable.

C. *Purification.* — L'acide sulfureux se sépare de l'oxygène d'une manière absolue par le lavage à l'eau qui retient 50 fois son volume du gaz acide. Cette séparation peut se faire soit dans le laveur employé pour la purification de l'oxygène du manganèse (*Pl. II*, *fig.* 5), soit au moyen d'un flacon (*Pl. II*, *fig.* 4) de 12 à 15 litres plein de gros morceaux de ponce sur laquelle on fait couler constamment un large filet d'eau réduite en pluie par une pomme d'arrosoir en plomb ou en cuivre G. L'eau s'échappera par le tube recourbé L, dont on mettra l'ouverture au niveau de l'extrémité N du tube qui amène l'acide sulfureux et l'oxygène. On pourra, au moyen du tube d'écoulement de l'eau dans le gazomètre T (*Pl. II*, *fig.* 1), maintenir dans le flacon H une pression moindre que la pression extérieure; alors l'eau s'élèvera dans le flacon H d'une quantité constante et déterminée à l'avance, le gaz barbotera ainsi au travers du liquide sans que la pression s'élève dans la cornue et sans que l'air puisse rentrer par le tube L, par où l'eau venant de R s'échappe à plein canal. Si on veut faire arriver non pas de l'eau, mais une lessive alcaline caustique pour préparer du sulfite ou du bisulfite de soude, il sera prudent de relever un peu le niveau du tube L de manière à maintenir une pression de 1 centimètre d'eau environ dans la cornue, parce que le liquide alcalin venant du robinet R et devant couler avec lenteur pour se saturer, ou même se sursaturer, la moindre diminution accidentelle et subite de pression dans le gazomètre pourrait provoquer la rentrée d'un peu d'air par le tube L. Enfin le gaz va barboter dans un peu de lessive de soude mise dans un flacon I, qui sert surtout à montrer la vitesse du gaz et à recevoir

un petit manomètre K qui en mesure la pression. Du flacon I le gaz se rend dans le manomètre.

La cornue sera chauffée au rouge franc par du coke ; et la chaleur devra être d'autant plus élevée que l'on voudra obtenir plus d'oxygène dans le même temps. Il faudra tenir l'eau du serpentin très-fraîche à cause du caoutchouc plongé dans l'eau qui réunit le tube de plomb au tube de platine et qui ne doit pas s'échauffer. L'appareil de purification (flacon H) a été disposé pour le cas où l'on voudrait perdre l'acide sulfureux, ce qui arrivera le plus souvent quand on préparera de l'oxygène dans une fabrique de platine. Si, au contraire, on veut le recueillir à l'état de dissolution concentrée, on remplacera le flacon par le laveur de la *fig.* 5, *Pl. II.* On y fera arriver de l'eau avec une vitesse de 2 litres pour chaque centaine de litres d'acide sulfureux produit. Il en est de même pour la fabrication du sulfite de soude. On fera passer de la lessive caustique dans le laveur avec une vitesse telle, que le liquide sortant soit à l'état de bisulfite sursaturé d'acide sulfureux. On mettra ensuite dans cette liqueur du carbonate de soude sec jusqu'à ce qu'elle soit transformée en sulfite neutre, qu'on obtiendra ainsi avec le degré de concentration que l'on voudra et le plus économiquement possible.

Voici le résultat de quelques-unes de nos expériences :

Densité de l'acide employé...............	1,825
Volume de cet acide.....................	1^{lit},65
Poids de cet acide......................	3^{kil},01
Oxygène produit.........................	300 litres.
Oxygène calculé en supposant la décomposition complète.........................	314 »
Acide non décomposé.....................	4,5 pour 100

Composition de l'acide primitif.

	kil
Acide anhydre.......	2,26
Eau.................	0,75
	3,01

	kil.	
Acide anhydre échappé à la décomposition.	0,102	11,9
Eau de l'acide primitif.	0,750	88,1
Acide faible recueilli.	0,852	100,0

dont la densité est 1,10 et le degré au pèse-acide de Baumé 17°,5. Nous avons en effet trouvé par expérience 17°,5 pour le degré de l'acide accumulé dans le vase florentin.

Une autre expérience faite le même jour, dans le même espace de temps et avec une vitesse plus grande, nous a donné de moins bons résultats :

Acide employé	$4^{kil},31$
Oxygène obtenu	400^{lit}
Oxygène calculé	452
Acide non décomposé	11,5 pour 100

Composition de l'acide recueilli.

Acide anhydre	27,4
Eau	72,6
	100,0

dont la densité est 1,25.

Il y a donc pour chaque capacité d'appareil une vitesse qu'il ne faut pas dépasser si on veut obtenir le meilleur rendement possible.

Ces expériences ont été faites avec une cornue de 10 litres remplie de briques; les suivantes dans une cornue de 1 litre remplie de feuilles de platine.

Acide sulfurique à 1,826.	$2^{kil},437$
Oxygène produit	240^{lit}
Oxygène calculé	255
Acide non décomposé	5,8 pour 100
Densité	1,13

Composition de cet acide.

Eau..........	85	Degré calculé...	17°
Acide anhydre..	15	Degré observé. .	17°,5
	100		

Acide sulfurique à 60° *ou à* 1,691 *de densité.*

Acide sulfurique employé...	1^{kil}
Oxygène recueilli.........	140^{lit}
Oxygène calculé..........	150
Acide non décomposé.	6,7 pour 100

Composition de l'acide recueilli à une densité de 1,13.

Eau.........	84,2	Degré calculé .	17°
Acide anhydre.	15,8	Degré observé..	17°,5
	100,0		

Ainsi l'on voit que l'acide à 60° donne les mêmes résultats que l'acide à 66° du commerce, dont l'équivalent en acide anhydre est beaucoup plus coûteux à cause des vases de platine qu'il faut employer pour sa concentration.

Les acides faibles condensés dans le réfrigérant peuvent être exposés dans une capsule de plomb à la chaleur perdue du four dans lequel on chauffe la cornue. Ils se concentrent très-rapidement jusqu'à prendre une densité correspondante à 61° Baumé, ou 1,695 environ, état de concentration qu'on ne peut dépasser dans le plomb et qu'on obtient d'ailleurs à très-bas prix avec l'acide des chambres qui marque ordinairement 53°.

Ce qu'il y a de remarquable dans cette opération, c'est la constance dans la production de l'oxygène et sa continuité. Si on mesure à une époque quelconque le dégagement de l'oxygène, on le trouve toujours le même, et en multipliant la vitesse à l'heure ainsi calculée par le nombre d'heures qu'a duré l'opération, on trouve toujours une coïncidence parfaite entre les résultats prévus et les résultats observés.

On remarquera en outre que toutes les pièces de l'appa-

reil sont conçues de manière à pouvoir servir d'une manière continue et sans qu'on ait besoin de les démonter jamais. Quand la cornue de terre sera remplacée par un serpentin de platine, sa durée sera indéfinie. Si le serpentin de platine est chauffé par le gaz d'une grande ville, l'appareil peut marcher nuit et jour, sans aucune surveillance, une fois qu'on aura déterminé la vitesse de l'acide et la pression dans le gazomètre.

Enfin si, l'opération terminée, on a soin de fermer toutes les portes du fourneau de manière à laisser refroidir la cornue de terre très-lentement, elle ne se casse pas au moment où on la réchauffe pourvu qu'on monte la chaleur avec précaution ; et même alors l'opération peut être intermittente sans qu'on soit obligé de remplacer la cornue.

Quant au prix de revient de cet oxygène, il doit être calculé sur le prix d'achat de l'acide sulfurique (1). En portant à 7 ou 8 kilogrammes de coke ou de houille la quantité de combustible dépensé par mètre cube, on aura un maximum qui ne fera jamais monter le prix du mètre cube à plus de 1 franc, y compris la main-d'œuvre. C'est désormais à ce prix, ou plutôt par prudence, au double de ce prix, que nous compterons l'oxygène destiné à la fabrication du platine, bien entendu en supposant l'acide sulfureux perdu pour le fabricant (2).

---

(1) L'acide sulfurique anhydre donne $\frac{1}{5}$ de son poids d'oxygène, soit 20 kilogrammes ou 14 mètres cubes à 0° et 760 millimètres pour 100 kilogrammes. L'acide à 54° des chambres de plomb contient 50 pour 100 d'acide anhydre.

(2) L'oxygène préparé avec l'acide sulfurique est parfaitement pur, et présente sous ce rapport un avantage considérable sur l'oxygène préparé par le manganèse qui contient toujours de l'azote. Les essais qualitatifs que nous avons tentés ont confirmé complétement nos prévisions à cet égard. Bien plus, nous pensons que pour préparer de l'oxygène chimiquement pur dans les laboratoires, le procédé le plus commode consistera dans la décomposition par le feu de l'acide sulfurique concentré, qu'il est si facile de se procurer à l'état de pureté absolue.

Si l'on fait rendre l'eau de lavage saturée d'acide sulfureux dans le générateur de vapeur qui alimente les chambres de plomb d'une fabrique d'acide sulfurique, on transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène de l'air. Nous avons calculé qu'il suffisait de brûler dans le four à soufre d'un appareil à acide sulfurique le double du soufre que renferme la dissolution concentrée d'acide sulfureux pour pouvoir utiliser entièrement ce dernier gaz, de sorte qu'une fabrique pourrait, sans augmenter sensiblement sa dépense, consacrer le tiers de l'acide sulfurique qu'elle produit à la préparation de l'oxygène.

Quant au prix de revient calculé sur ces bases, il est tellement faible, que nous n'osons en donner le chiffre, même approximatif. En effet, on n'a plus à compter dans ce prix que la valeur des petites quantités de charbon nécessaires pour maintenir au rouge un appareil de faible dimension, et de nitrate de soude servant à fixer sur l'acide sulfureux l'oxygène de l'air. Car ce procédé consiste au fond à emprunter par voie indirecte l'oxygène à l'air atmosphérique.

§ II. — *Préparation de l'hydrogène* (1).

Nous avons toujours préparé notre hydrogène dans un appareil Desbassayns de Richemond : mais pour produire couramment une grande quantité de ce gaz, l'acide sulfurique et le zinc sont des matières premières d'un très-haut prix. On pourrait bien remplacer le zinc par le fer et obtenir ainsi de l'hydrogène et du sulfate de fer qui a une valeur commerciale suffisante pour couvrir tous les frais de cette fabrication (2). Mais encore il faut employer un gazomètre

---

(1) *Voir*, pour ce qui concerne cette question, notre premier Mémoire (*Annales*, t. LVI, p. 428).

(2) D'après des renseignements que nous devons à M. Lissenko, on peut s'assurer que l'hydrogène préparé avec du fer et de l'acide sulfurique ne

pour recueillir cet hydrogène, et c'est un inconvénient, parce que ce gazomètre exige un emplacement assez considérable et des dépenses de premier établissement qu'il est inutile de s'imposer lorsqu'on veut produire seulement de petites quantités de gaz.

Nous avons donc songé à préparer ce mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone qu'on appelle le gaz de l'eau et qui est incontestablement le plus économique de tous (1), et à le préparer dans des vases de petite dimension et au moyen d'un appareil qui permît de régler la vitesse du gaz à volonté. Pour cela il nous a suffi de remplacer la vapeur d'eau qu'on introduit ordinairement dans des cylindres de fonte pleins de coke rougi, par un filet d'eau liquide alimenté par un vase de Mariotte et commandé par un robinet.

Voici l'appareil donnant une vitesse maximum de 300 litres que nous avons monté dans le laboratoire de l'École Normale. Une bouteille à mercure, contenant $1^{kil},130$ de coke en petits fragments, était couchée horizontalement dans un fourneau chauffé au coke. Les deux bases du cylindre qui forment la bouteille à mercure étaient percées de deux trous laissant passer deux canons de fusil. L'un, plein d'amiante non tassée, laissait arriver par un tube

---

coûterait rien à Saint-Pétersbourg. Dans cette ville, en effet, on fabrique et on vend une assez grande quantité de sulfate de protoxyde de fer hydraté, préparé avec les éléments suivants :

Acide sulfurique à 45°	$10^{fr},62$ les 100 kilog.
Le fer	$10^{fr},60$ les 100 kilog.
Le sulfate de fer hydraté valant	15^{fr} les 100 kilog.
Le prix des matières premières de ce sulfate de fer est seulement de	$9^{fr},62$ les 100 kilog.

Mais l'évaporation de ce sulfate et les soins de sa préparation seraient peut-être une annexe mal placée dans une fabrique de platine.

(1) D'après les renseignements qu'a bien voulu nous donner M. Christofle, le gaz de l'eau qu'il a employé longtemps pour l'éclairage de ses ateliers lui revenait à $0^{fr},15$ le mètre cube.

en U un filet d'eau venant d'un vase de Mariotte muni d'un robinet, comme le vase M de la *fig.* 4 (*Pl. II*). L'amiante s'imbibait d'eau, et par la chaleur que lui communiquait le foyer se desséchait avec régularité et par conséquent mettait obstacle à toute introduction brusque d'eau liquide dans l'intérieur de l'appareil. Cette disposition a la plus grande importance pour la régularité du dégagement de gaz, qui est ici ce que l'on veut obtenir avant tout. L'autre canon de fusil communiquait avec le serpentin et le laveur de la *fig.* 4 (*Pl. II*); et le gaz ainsi refroidi et lavé se rendait, en passant par un compteur, dans le chalumeau d'un four à fondre le platine.

L'eau qui tombe sur l'amiante arrive à l'état de vapeur sur le charbon, s'y transforme en un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'un peu d'acide carbonique : l'eau en excès reste dans le serpentin, l'acide carbonique se dissout dans la soude du laveur, et le gaz mesuré par le compteur sert directement à la fusion du platine. Ce petit appareil de 5 litres de capacité nous donnait, avec une vitesse constante de 304 litres à l'heure, un gaz composé, avant d'être dépouillé d'acide carbonique par le laveur, de :

Hydrogène	53,2
Acide carbonique	6,5
Oxyde de carbone	40,2
	100,0

Avec une vitesse de 240 litres seulement, le gaz contenait :

Hydrogène	52,5
Acide carbonique	5,0
Oxyde de carbone	42,5
	100,0

En maintenant l'appareil à basse température on aurait

pu avoir, comme on sait, de l'hydrogène presque pur et de l'acide carbonique. C'est la condition qu'il faudrait réaliser, si l'on absorbait l'acide carbonique par de la chaux éteinte répandue sur du foin et enfermée dans un vase à fermeture hydraulique, comme on le fait lorsqu'on veut préparer le gaz de l'eau pour l'éclairage.

Pour obtenir 2 à 3 mètres cubes à l'heure avec cet appareil, il faudrait : 1° un cylindre de 20 à 30 litres au plus de capacité ou bien deux cylindres de 20 litres chacun chauffés dans le même foyer, l'un par la flamme perdue de l'autre. Ces cylindres en fonte, chauffés à basse température, ont une durée presque indéfinie.

Le laveur serait remplacé dans ce cas par un cylindre plein de chaux éteinte et à fermeture hydraulique, appareil bien connu, dont la description ne peut être donnée dans ce Mémoire.

On donne au gaz une vitesse constante en ouvrant le robinet d'arrivée de l'eau d'une quantité déterminée à l'avance. La vitesse du gaz varie avec une admirable précision de la même manière que la vitesse d'écoulement de l'eau, pourvu qu'on ne dépasse pas la quantité d'eau maximum que les cylindres pleins de charbon peuvent décomposer entièrement. Cette limite, pour notre petit appareil de 5 litres de capacité, était de 300 litres. On arrivait difficilement à 400 litres par heure, et alors la régularité cessait d'être parfaite.

Nous avons observé que la fusion du platine au moyen du gaz extrait de l'eau se faisait à peu près aussi bien qu'avec l'hydrogène pur extrait du zinc et incomparablement mieux qu'avec le gaz de l'éclairage de Paris qui nous a servi dans toutes nos expériences de fusion, soit de platine, soit de minerai de platine. L'emploi de ce combustible équivaudra donc à une économie d'oxygène assez considérable. En somme, nous croyons que la fusion du platine effectuée au moyen du gaz de l'eau et de l'oxygène provenant de l'a-

cide sulfurique diminuera notablement la consommation du combustible et du comburant, à cause de leur pureté absolue. Sous ce rapport, nous considérons comme devant être aussi considérablement diminuées les dépenses relatives à l'emploi des gaz dans le traitement du minerai et du platine lui-même, telles que nous allons les évaluer un peu plus loin.

Nous avons insisté sur l'emploi direct du gaz de l'eau pour l'alimentation de nos chalumeaux. Il faudrait dans ce cas, pour se laisser toute liberté dans l'usage de ce gaz, établir sur un point quelconque de son parcours un petit appareil de sûreté, consistant en un tube en T dont une des branches plongerait dans un flacon contenant de 5 à 10 centimètres d'eau. Grâce à cette disposition, on pourra à volonté, sans changer la quantité d'eau liquide qui tombe dans le générateur et en règle la vitesse, manœuvrer les robinets du chalumeau qui donnent accès à l'hydrogène et même les fermer complétement. Quand le gaz trouverait une issue insuffisante ou même ne pourrait plus se dégager, il traverserait la couche de 5 à 10 centimètres d'eau du flacon, et se répandrait dans l'atmosphère. On ferait même bien de le diriger par un tube de caoutchouc hors du laboratoire, pour éviter la présence dans l'air de l'oxyde de carbone dont il est en partie composé, comme on l'a vu plus haut.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Nous avons proposé deux procédés pour le traitement métallurgique du platine et nous les avons contrôlés par des expériences nombreuses : nous en résumerons les résultats en quelques lignes :

I° Le minerai de platine peut être traité par la galène et la coupellation. Cette méthode exige pour 100 kilogrammes de minerai :

Galène [1]	100	kilogr.
Plomb provenant de la fabrication courante [2]	50	
Coupellation de plomb platinifère [3]	180	
Affinage de platine plombifère [4]	90	
Fusion du platine et moulage : platine obtenu [5]	80	

[1] La galène contenant 82 pour 100 de plomb et 20 grammes d'argent par 100 kilogrammes vaut 35 francs les 100 kilogrammes : il faut la prendre exempte d'argent par économie, et d'antimoine pour faciliter les coupellations.

[2] Le plomb ne doit pas être compté dans le prix de revient, il doit provenir de la refonte des litharges, opération dérobée dont le prix très-minime est fort difficile à évaluer.

[3] La coupellation de 1000 kilogrammes de plomb argentifère coûte 10 à 12 francs, ce qui porte à 2 francs environ la coupellation de 180 kilogrammes de plomb platinifère.

[4] L'affinage de 90 kilogrammes de platine plombifère consomme 16 mètres cubes d'oxygène, ce qui vaut 32 francs, en mettant à 2 francs le prix de l'oxygène et faisant rentrer dans ce prix exagéré la valeur du gaz de l'éclairage ou du gaz de l'eau qui est presque nulle. Un seul four contenant 15 kilogrammes de matière suffit à cette opération. Ce four, construit avec de la chaux dont la valeur est négligeable et en une demi-journée au plus, peut être évalué en maximum à 3 francs.

[5] La fusion de ce platine exige au plus 8 mètres cubes d'oxygène, soit 16 francs, et un four de 25 kilogrammes de capacité, estimé au plus à $3^{fr},50$ pour donner des lingots de 20 à 25 kilogrammes de platine.

Le traitement de 100 kilogrammes de platine par ce procédé revient donc en matières premières dont le prix comprend la main-d'œuvre :

Galène........................	35 francs.
Coupellation...	2
Refonte des litharges	
Affinage du platine plombifère....	35
Fusion du platine et moulage	19
	101

On n'a pas compté dans ce détail le traitement des crasses par l'appareil à deux creusets dont le prix ne peut être établi par des expériences de laboratoire et qui sera amplement compensé par la vente de 70 kilogrammes de litharge marchande résultant du traitement entier des 100 kilogrammes de platine. Cette litharge vaut 65 francs les 100 kilogrammes.

Chaque kilogramme de minerai de platine coûte donc par ce procédé 1fr,01 pour sa transformation en un alliage incomparablement supérieur au platine. En outre, le rendement est d'un dixième en sus du rendement par voie humide et donne par conséquent une plus-value de 6000 ou 7000 francs par 100 kilogrammes, ce qui non-seulement annule toute dépense par rapport à l'ancien procédé, mais encore produit un bénéfice de 6000 à 7000 francs par 100 kilogrammes de minerai, en comptant le platine en lames à 1000 francs le kilogramme.

Ce procédé, convenablement perfectionné, pourrait en outre donner du platine parfaitement pur, si on avait intérêt à en produire, ce qui est fort douteux.

II° Par le procédé de la fonte directe on a pour 100 kilogrammes de minerai :

1re fusion		100 kilogrammes.
2e fusion .	82 à	81
3e fusion		80

La première fusion exige quatre fours de 15 kilogr. et

20 mètres cubes d'oxygène. La seconde et la troisième fusion exigent deux fours, l'un de 20 kilogrammes pour la seconde fusion, l'autre de 25 pour la troisième fusion, quand on voudra obtenir des lingots de 20 à 25 kilogrammes. La quantité d'oxygène nécessaire à ces deux dernières opérations est de 32 mètres cubes en maximum, de sorte que la dépense totale sera :

Oxygène, pour 100 kilogrammes de minerai.	104 francs.
Fours	19
	123

Pour obtenir : Platine..... 80 kilogrammes,
soit, 1^{fr},23 par kilogramme de minerai.

La différence entre ces deux procédés n'est pas aussi désavantageuse au deuxième procédé qu'on peut le croire à l'inspection des deux chiffres de revient. Ici nous avons compté pour les fours une valeur relativement considérable, et supposé que chaque four ne peut servir qu'à un seul traitement. Mais en réalité la construction de ces fours est chose si facile, leur matière première a une si faible valeur, qu'on trouvera sans doute en pratique que nous avons doublé ou triplé leur prix et le nombre d'appareils nécessaires aux opérations. Cependant nous devons dire que la première fusion exigera au moins quatre fours : il ne faut pas espérer en diminuer le nombre. C'est pour la seconde, et surtout pour la troisième opération que les fours employés sans interruption à la fusion de grandes masses métalliques ou conservés dans des fragments de chaux serviront, pour ainsi dire, indéfiniment, avec quelques réparations insignifiantes.

Le bénéfice résultant de l'augmentation du rendement reste le même pour les deux procédés de voie sèche.

L'avantage considérable du second, c'est d'exiger des

frais d'installation presque nuls. Un seul gazomètre de 3 ou 4 mètres cubes, si on veut traiter 10 à 20 kilogrammes de minerai par jour, ce qui est énorme, suffit avec le gaz de l'éclairage des grandes villes ou un appareil de fabrication de gaz à l'eau dont la cornue en fonte aura au plus 50 ou 60 litres de capacité, pour constituer l'outillage d'un pareil atelier. Il faudrait y ajouter un petit tour pour construire rapidement les petits fours en chaux de 15 kilogrammes de platine.

Un seul ouvrier habile, sachant manier le chalumeau, suffira pour la conduite d'un pareil atelier, les autres opérations pouvant être livrées à de simples manœuvres, tandis que la coupellation exige un homme expérimenté qui connaisse déjà cette opération, qui sache battre une coupelle, etc.

III° Nous ne pouvons indiquer ici l'économie réalisée par le procédé intermédiaire dont nous avons parlé dans notre Mémoire : elle dépend de la méthode employée et à laquelle on voudra la substituer. Elle supprime le sel ammoniac, les pertes par dissolution et remplace la compression de la mousse par la fusion, qui nous semble devoir être moins coûteuse et plus facile, surtout pour les gros lingots. En outre, elle donne un rendement de beaucoup supérieur.

IV° La fonte des minerais de Russie et la révivification du platine usé sont des opérations dans lesquelles la fusion remplace la dissolution d'une manière encore plus avantageuse (1). Elle a, de plus, l'avantage de dépouiller sans frais le platine de toutes les impuretés que les opérations chimi-

---

(1) Aujourd'hui le platine coûte pour sa révivification par la voie humide 250 francs par kilogramme, soit 25 pour 100 de sa valeur. La mise en lingots par notre procédé coûte $0^{fr},24$ par kilogramme, soit 1 millième seulement du prix actuel.

ques ou l'usage ont pu y introduire accidentellement. Pour fondre 100 kilogrammes de platine en lingots, il faut :

Oxygène, 10 mètres cubes..........................	20^{fr}
Un four en chaux servant presque indéfiniment.	3,50
	23,50

soit 0^{fr},24 par kilogramme. La pureté du métal ainsi obtenu, l'homogénéité constante des lingots bien coulés sont encore un avantage considérable. En effet, on n'est pas toujours sûr, en préparant des lingots de platine par compression, d'avoir du platine qui, laminé et chauffé au blanc, ne se *bouillonne* pas à sa surface. C'est la conséquence forcée de la méthode imparfaite employée pour la réunion des molécules métalliques. Dans toutes nos dernières fusions, nous sommes toujours arrivés à produire des lingots sans défaut, et cependant nous n'estimons pas bien haut notre habileté pratique. M. Quennessen, habile fabricant de platine de Paris, a très-bien réussi également dans notre laboratoire, et MM. Desmoutis et Chapuis, ses associés, réussissent chaque jour dans leurs ateliers. Un ouvrier intelligent serait bientôt plus habile que nous et plus vite au courant des progrès à réaliser. Nous croyons donc définitivement acquis à notre procédé un avantage nouveau et incontestable démontré par la pratique et fondé sur la bonne qualité des lingots de platine et du platine ouvré.

Nous serions extrêmement heureux et entièrement dédommagés de nos peines et d'un travail très-pénible de plusieurs années, si nos recherches amenaient comme résultat l'abaissement dans le prix d'un métal que les chimistes utilisent merveilleusement, et que son prix élevé empêche encore d'introduire en quantité suffisante dans nos laboratoires et dans les ateliers industriels. C'est d'ailleurs la seule récompense que nous ayons demandée ; nous espérons l'obtenir en même temps que les bons sentiments de nos confrères, si nous réussissons à les mériter.

Pour faciliter la lecture de ce long Mémoire, nous donnerons ici l'ordre suivi dans nos descriptions :

CHAPITRE V. — PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE ET DE L'HYDROGÈNE.

§ I. — *Oxygène.*

I° *Manganèse.*

II° *Chlorate de potasse.*

III° *Chlorure de chaux.*

IV° *Nitrate de soude.*

V° *Nitrate de baryte et bioxyde de baryum.*

VI° *Sulfate de zinc.*

VII° *Acide sulfurique.*

§ II. — *Hydrogène. Gaz de l'eau.*

RÉSUMÉ ET PRIX DE REVIENT. — CONCLUSIONS.

A l'appui des faits consignés dans ce Mémoire nous avons remis à M. Jacobi à la date du 15 juin 1860 :

1° Lames minces en alliage naturel coupellé, pour en démontrer la malléabilité	142^{gr}
2° Fil très-fin en alliage naturel coupellé, pour en démontrer la ductilité	36
3° Roue dentée en alliage naturel coupellé et coulé dans le sable, pour démontrer la possibilité de mouler le platine	560
4° Deux grandes lames d'alliage naturel coupellé et moulé dans la chaux, pour vérifier la qualité du métal coulé dans la chaux	7385
5° Lingot de platine monnayé fondu et coulé dans une lingotière de fer	13080
6° Lingot, alliage naturel obtenu par simple fusion	12020
7° Échantillon de plomb platinifère cristallisé sortant de la coupelle, à 20 pour 100 de plomb : platine contenu	723
8° Mousse grillée ou platine plombifère après le rôtissage : platine contenu	336
9° Deux plaques polies, alliage naturel coupellé	1492
	35774

Report. . . 35774gr

Nous avions conservé à cette date :

Platine en lames, rognures, etc....................	3470
En alliage de plomb non coupellé et analysé.........	256

En outre de ces matières, qui sont tenues à la disposition de M. Jacobi et de M. Kuppfer, par ordre du Gouvernement russe, nous comptons une perte par explosion éprouvée pendant le grenaillage du platine et dans laquelle nous avons mis à l'état de poudre impalpable et introuvable :

Platine des monnaies..............................	500
Minerai conservé comme échantillon................	80
De sorte que la quantité totale de platine produit dans le laboratoire de l'École Normale a été...........	42080

Nous avons reçu tant en minerai à 80 pour 100 de rendement qu'en monnaie de platine........ 42200

De sorte que la quantité de platine perdue par les opérations métallurgiques que nous avons si souvent recommencées a été à peine de 120 grammes, comme nous l'avons déjà dit.

Enfin nous avons remis à M. Jacobi un lingot d'iridium fondu et coulé dans la chaux du poids de $1^{kil},805$ qui démontre l'intensité du feu développé par la combustion de l'hydrogène, et l'efficacité de nos fours en chaux pour en concentrer les effets même sur de grandes masses de matières métalliques.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur le myronate de potasse de la moutarde noire ; par MM. H. Ludwig et W.-G. Lange (1).

On sait, d'après les recherches de M. Bussy, que la moutarde noire ne renferme pas de l'essence de moutarde toute formée, mais que cette substance prend naissance par l'action de la myrosine et de l'eau sur un sel particulier, le *myronate de potasse*. Ces résultats ont été confirmés par les auteurs, qui ont ajouté aux faits découverts par M. Bussy quelques indications sur la composition et les dédoublements du myronate de potasse.

Pour préparer ce sel à l'état de cristaux, on commence par épuiser à deux reprises la moutarde noire par de l'alcool à 80° centésimaux et puis à deux reprises par de l'eau froide. Le myronate de potasse est contenu dans les liqueurs aqueuses. Celles-ci sont évaporées à consistance sirupeuse, le résidu est traité à chaud par l'alcool faible. La liqueur se trouble par le refroidissement ; elle est filtrée et concentrée : il s'en dépose des cristaux de myronate de potasse qu'on purifie par une seconde cristallisation.

500 grammes de moutarde noire ont donné à l'aide de ce procédé 1 gramme de myronate de potasse incolore et cristallisé ; 1500 grammes en ont donné $7^{gr},5$ (2).

100 parties de myronate de potasse renferment :

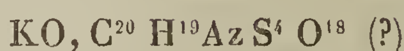
---

(1) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, III Jahrgang, 1860, Heft XVIII und XIX, p. 577.

(2) *Ibid.* Heft XIII, p. 430.

Carbone	29,98
Hydrogène	4,91
Azote	3,97
Soufre	14,93
Oxygène	34,92
Potasse	11,29
	100,00

Ces nombres répondent à la formule :



$$KO, C^{20} H^{19} Az S^{4} O^{18} \ (?)$$

Lorsqu'on traite le myronate de potasse par de la myrosine récemment préparée (extrait aqueux de moutarde blanche), il se manifeste une forte odeur d'essence de moutarde. La réaction ne donne pas lieu à un dégagement de gaz. Lorsqu'elle est terminée, si l'on soumet le liquide aqueux à la distillation, l'essence de moutarde passe avec l'eau et il reste dans la cornue un liquide laiteux et acide. Ce liquide tient du soufre en suspension. Il renferme du sulfate de potasse en solution ; mais on ne retrouve dans ce sulfate que le quart de la quantité totale du soufre que renferme le myronate.

Évaporé, le liquide en question laisse un résidu qui cède à l'alcool faible du sucre fermentescible. Lorsque celui-ci est transformé en alcool et qu'on fait bouillir le liquide fermenté après l'avoir additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique, qu'on neutralise ensuite par la craie et qu'on ajoute de la levûre, une nouvelle fermentation se déclare, preuve qu'une nouvelle portion de sucre s'est formée sous l'influence de l'acide sulfurique. La quantité totale de sucre $C^{12}H^{12}O^{12}$ formé s'élève à 44,99 pour 100 du poids du myronate de potasse employé.

Le myronate soumis à la fermentation avec de la levûre de bière ne dégage point d'acide carbonique.

Dans la solution aqueuse de myronate de potasse le nitrate d'argent forme au bout de quelque temps un précipité blanc. A l'ébullition celui-ci se dissout, mais bientôt il se forme un précipité noir de sulfure d'argent et il se manifeste une forte odeur d'essence de moutarde. Cette essence se forme donc, dans ces conditions, sans l'intervention de la myrosine.

Réaction du sulfure de carbone sur l'amylamine; par M. A.-W. Hofmann (1).

Lorsqu'on ajoute de l'amylamine anhydre à une dissolution éthérée de sulfure de carbone, le mélange s'échauffe et laisse déposer, par le refroidissement, de petites écailles brillantes, qu'on peut laver avec de l'éther, dans lequel elles sont insolubles. Le nouveau corps est également insoluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'alcool. Sec, il peut être chauffé à 100° sans fondre, mais bientôt il dégage de l'hydrogène sulfuré et se liquéfie en se décomposant complétement. Il éprouve la même altération à la température ordinaire, mais plus lentement : il reste un mélange de soufre avec un nouveau corps cristallin, très-fusible, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La composition du nouveau dérivé de l'amylamine est représentée par la formule



$$C^{11}H^{26}Az^2S^2 \text{ (2)}.$$

Il prend naissance par la combinaison de 2 molécules d'amylamine avec 1 molécule de sulfure de carbone



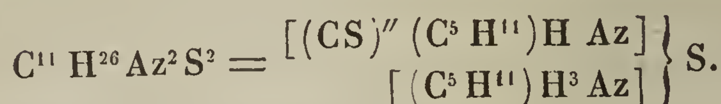
$$\underbrace{2C^5H^{13}Az}_{\text{Amylamine.}} + CS^2 = \underbrace{C^{11}H^{26}Az^2S^2}_{\text{Nouveau corps.}}$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 260 (nouvelle série, t. XXXIX); et *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XIII, p. 60, avril 1860.

(2) $C = 12$. $H = 1$. $O = 16$. $S = 32$.

Ce mode de formation et la composition du nouveau corps indiquent qu'il peut être envisagé comme de l'amylsulfocarbamate d'amylammonium :

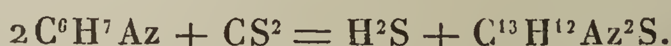


$$C^{11}H^{26}Az^{2}S^{2} = \left.\begin{matrix}[(CS)''(C^{5}H^{11})H\,Az] \\ [(C^{5}H^{11})H^{3}Az]\end{matrix}\right\} S.$$

Cette manière de voir est d'ailleurs vérifiée par les propriétés du corps en question. Lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique, il se sépare bientôt une huile qui se prend peu à peu en une masse cristalline. La solution acide renferme de l'amylamine. Le corps oléagineux n'est autre chose que l'acide amylsulfocarbamique. Il se dissout facilement dans l'éther, et peut être séparé, à l'aide de ce dissolvant, du chlorure d'amylammonium; il se dissout dans l'ammoniaque et dans la potasse; au contact de l'amylamine, il régénère la combinaison cristalline primitive.

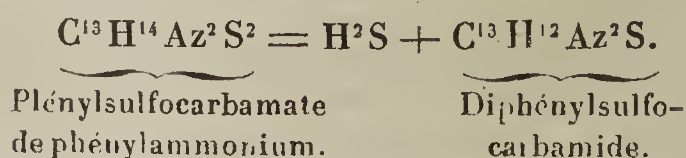
L'action du sulfure de carbone sur l'éthylamine est analogue à celle que ce corps exerce sur l'amylamine.

Il n'est pas sans intérêt de comparer avec cette dernière réaction celle du sulfure de carbone sur la phénylamine (aniline). Si les deux bases éprouvaient une métamorphose analogue, la dernière devrait donner dans ces conditions le phénylsulfocarbamate de phénylammonium; mais l'expérience montre que la phénylamine se convertit immédiatement en diphénylsulfocarbamide (sulfocarbanilide) avec dégagement d'hydrogène sulfuré :



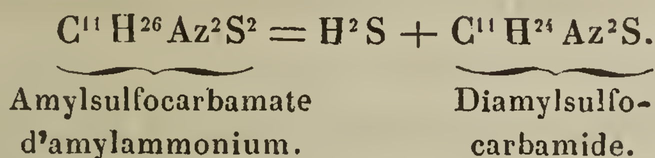
$$2C^{6}H^{7}Az + CS^{2} = H^{2}S + C^{13}H^{12}Az^{2}S.$$

Pourtant il est vraisemblable que la diphénylsulfocarbamide constitue un produit de décomposition, d'un phénylsulfocarbamate de phénylammonium éphémère qui se décomposerait selon l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{13}H^{14}Az^{2}S^{2}}_{\text{Phénylsulfocarbamate de phénylammonium.}} = H^{2}S + \underbrace{C^{13}H^{12}Az^{2}S.}_{\text{Diphénylsulfocarbamide.}}$$

D'un autre côté, il est probable qu'une étude ultérieure montrera que le corps cristallin formé par l'action de la chaleur sur l'amylsulfocarbamate d'amylammonium constitue la diamylsulfocarbamide :



$$\underbrace{C^{11}H^{26}Az^2S^2}_{\text{Amylsulfocarbamate d'amylammonium.}} = H^2S + \underbrace{C^{11}H^{24}Az^2S.}_{\text{Diamylsulfocarbamide.}}$$

La différence apparente des deux réactions trouverait ainsi une explication dans l'inégale stabilité des acides sulfocarbamiques de la série amylique et de la série phénylique.

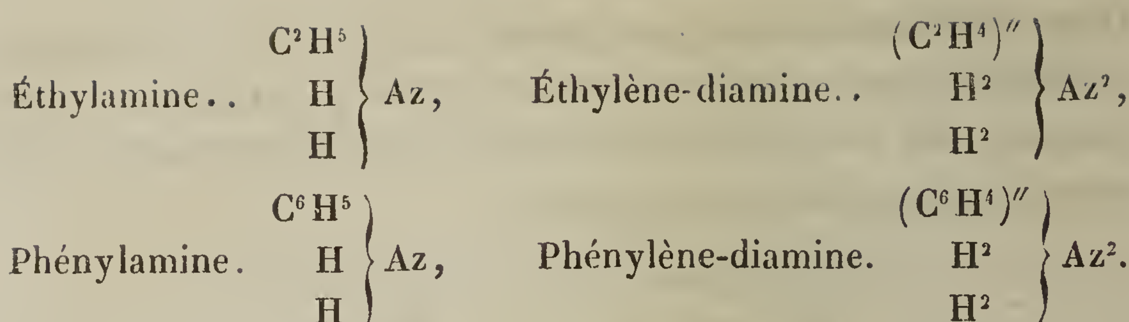
Action de l'acide nitreux sur la nitrophénylène-diamine ;
par M. A.-W. Hofmann (1).

La dinitrophénylamine, lorsqu'on la fait bouillir avec du sulfure d'ammonium, donne, ainsi que l'a montré M. Gottlieb, une base très-remarquable cristallisant en aiguilles rouge-cramoisi. On a désigné cette base sous le nom de *nitrazophénylamine :* le nom de *nitrophénylène-diamine* paraît plus convenable par des raisons qui seront développées ci-après.

Si, nous fondant sur de nombreuses analogies entre les radicaux phényle et éthyle, nous supposons que le premier, en perdant 1 atome d'hydrogène, peut se transformer en un groupe diatomique phénylène correspondant à l'éthylène, une telle supposition nous conduit à admettre l'existence de bases phényléniques analogues aux bases éthyléniques.

---

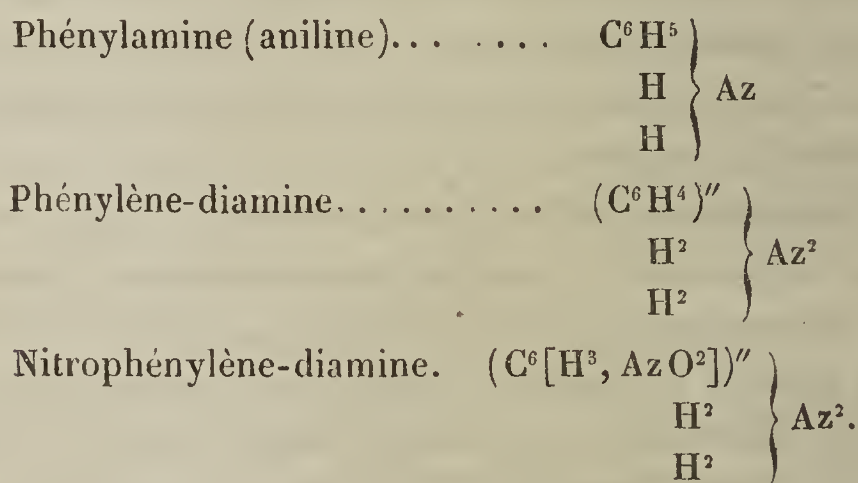
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXV, p. 249 (nouvelle série, t. XXXVIII) ; et *Quarterly Journal of the Chemical Society,* t. XIII, p. 51 Avril 1860.



Éthylamine.. $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$, Éthylène-diamine.. $\left.\begin{matrix} (C^2H^4)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$,

Phénylamine. $\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$, Phénylène-diamine. $\left.\begin{matrix} (C^6H^4)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$.

Le semibenzidam de M. Zinin possède la composition de la phénylène-diamine. On sait que le semibenzidam, que d'autres chimistes nomment azophénylamine, a été obtenu en épuisant la réaction du sulfure d'ammonium sur la dinitrobenzine. Ce corps ne possède que des propriétés très-peu accentuées, et il paraît difficile de supposer qu'il offre vis-à-vis de la phénylamine, dont les propriétés sont si nettes, les mêmes relations que l'éthylène-diamine vis-à-vis l'éthylamine. Il semble bien plus probable qu'une telle relation existe entre la phénylamine et la base cramoisie de M. Gottlieb, dans laquelle les caractères si prononcés de la phénylamine ne sont point effacés malgré l'introduction d'un groupe nitreux. Les formules suivantes exprimeraient ces relations :



Phénylamine (aniline)... .... $\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$

Phénylène-diamine.......... $\left.\begin{matrix} (C^6H^4)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$

Nitrophénylène-diamine. $\left.\begin{matrix} (C^6[H^3, AzO^2])'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$.

Pour soumettre cette dernière formule à une vérification expérimentale, on a eu recours à la belle réaction récemment découverte par M. P. Griess (1), et à l'aide de laquelle ce

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 900.

chimiste a réussi à substituer l'azote à l'hydrogène. En effet, si la base de M. Gottlieb renferme encore 4 atomes d'hydrogène typique de la molécule diammoniacale, on doit pouvoir remplacer ces 4 atomes d'hydrogène par d'autres éléments en quantités équivalentes. L'expérience a prouvé qu'il en est ainsi. 3 atomes d'hydrogène ont été remplacés par 1 atome d'azote triatomique, et le quatrième par 1 atome de métal. Voici comment on a effectué ces substitutions :

Lorsque dans une solution moyennement concentrée du nitrate de la base de M. Gottlieb on dirige un courant d'acide nitreux, la liqueur s'échauffe et laisse déposer par le refroidissement des aiguilles incolores et brillantes, dont la purification n'offre aucune difficulté. Il suffit de faire cristalliser le nouveau corps plusieurs fois dans l'eau, dans laquelle il se dissout plus facilement à l'ébullition qu'à froid. Les cristaux ainsi obtenus constituent de longues aiguilles incolores souvent feutrées, et qui à 100° prennent facilement une légère teinte jaune. Ils se dissolvent dans l'alcool et dans l'éther. Ils possèdent une réaction franchement acide et se dissolvent facilement à une douce chaleur dans la potasse et dans l'ammoniaque, mais sans abolir la réaction alcaline de ces bases. Les carbonates alcalins les dissolvent sans perdre leur acide carbonique. Le nouvel acide fond à 211° et se sublime à une température un peu plus élevée en cristaux prismatiques en se décomposant partiellement.

Sa composition est exprimée par la formule



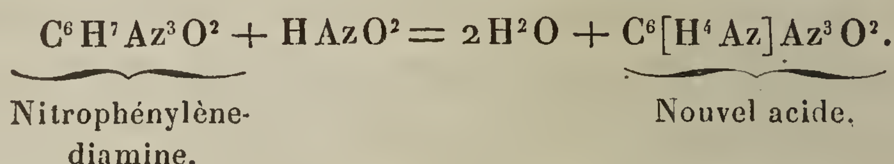
$$C^6 H^4 Az^4 O^2.$$

Lorsqu'on mélange sa solution ammonicale concentrée avec du nitrate d'argent, il se forme un précipité blanc amorphe d'un sel d'argent qui renferme $C^6 [H^3 Ag] Az^4 O^2$.

Le sel de potasse $C^6 [H^3 K] Az^4 O^2$ cristallise en prismes aplatis assez régulièrement formés. On l'obtient en saturant

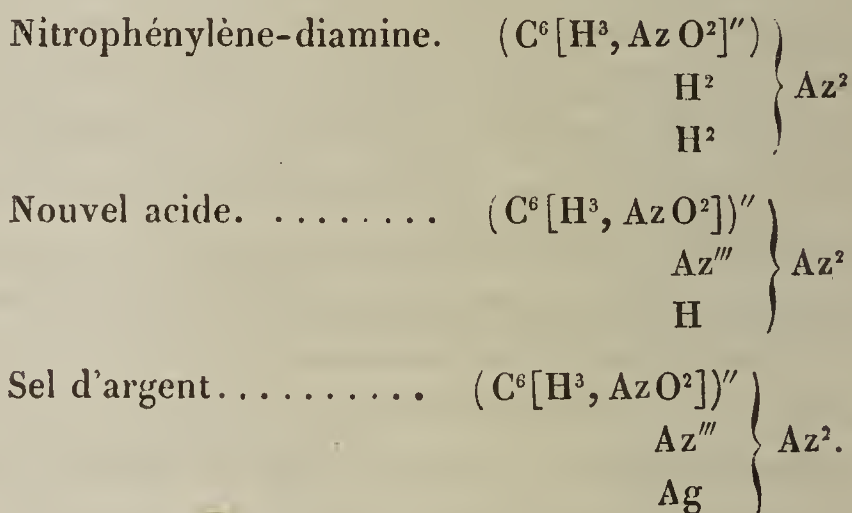
la solution de l'acide à chaud par de la potasse moyennement concentrée.

L'analyse de la nouvelle combinaison montre que, sous l'influence de l'acide nitreux, 1 atome d'azote s'est substitué à 3 atomes d'hydrogène de la nitrophénylène-diamine :



$$\underbrace{C^6H^7Az^3O^2}_{\text{Nitrophénylène-diamine.}} + HAzO^2 = 2H^2O + \underbrace{C^6[H^4Az]Az^3O^2}_{\text{Nouvel acide.}}.$$

Les formules suivantes rendent compte des métamorphoses que subit la base rouge et qui justifient le nom de nitroplénylène-diamine, qui lui a été imposé dans cette Note :



Nitrophénylène-diamine. $\left.\begin{matrix}(C^6[H^3, AzO^2]'') \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2$

Nouvel acide. .... $\left.\begin{matrix}(C^6[H^3, AzO^2])'' \\ Az''' \\ H\end{matrix}\right\} Az^2$

Sel d'argent.......... $\left.\begin{matrix}(C^6[H^3, AzO^2])'' \\ Az''' \\ Ag\end{matrix}\right\} Az^2.$

Si cette interprétation des réactions précédentes est exacte, il sera permis d'envisager la réaction découverte par M. Griess comme un moyen nouveau et précieux d'éprouver le degré de substitution des corps dérivés de l'ammoniaque.

Le nouvel acide offre d'ailleurs une stabilité remarquable; on peut le faire bouillir avec de la potasse ou avec de l'acide chlorhydrique sans le décomposer. Même l'acide nitreux, dirigé dans la solution aqueuse ou alcoolique, est sans action sur lui.

Une circonstance digne de remarque, c'est que la nitrophénylène-diamine, quoique dérivant de 2 molécules

d'ammoniaque, ne se combine qu'à 1 équivalent d'acide : elle est monacide, quoique diatomique. Il semblerait que l'introduction du groupe nitré dans la molécule diammoniacale en ait réduit d'un degré la diacidité primitive, de même que l'introduction du groupe nitré dans la phénylamine émousse les propriétés basiques de celle-ci. On sait que la nitrophénylamine n'est qu'une base très faible et que la dinitrophénylamine est complétement indifférente. La phénylène-diamine elle-même serait probablement diacide. Il est d'autant plus permis de le supposer, que dans la série naphtylique on connaît une diamine capable de saturer 2 équivalents d'acide. En effet la naphtylamine

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{7} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

est monacide, tandis que la naphtylène-diamine

$$\left.\begin{matrix} (C^{10}H^{6})'' \\ H^{2} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} Az^{2}$$

est diacide.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur la transmission de l'électrolyse à travers le verre; par M. Grove (1).

Communiquée à l'Association britannique pour l'avancement des sciences, le 28 juin 1860.

L'expérience suivante a été décrite et reproduite par M. Grove, devant la Section de Chimie de l'Association britannique pour l'avancement des sciences :

Un petit ballon de verre est rempli aux deux tiers avec de l'eau distillée rendue conductrice par quelques gouttes d'acide sulfurique et plongé dans un vase plus large rempli du même liquide; on s'arrange de manière que le niveau de l'eau soit le même à l'intérieur et à l'extérieur. Des deux parts on fait plonger dans l'eau des tubes de verre où sont scellés des fils de platine fins dont l'extrémité libre dépasse le verre d'environ 1 millimètre; ces fils eux-mêmes communiquent avec les deux extrémités de l'hélice induite de l'appareil de Ruhmkorff. Lorsque cet appareil est mis en activité, on voit un courant de bulles gazeuses très-fines se dégager de chacun des fils de platine. On peut d'ailleurs aisément s'assurer que la surface du verre du flacon, parfaitement séchée à l'avance, ne conduit pas l'électricité qui se décharge dans l'appareil. En effet, si l'on re-

---

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XX, p. 126.

tire le tube intérieur de manière que l'extrémité du fil de platine soit à quelque distance au-dessus de l'eau, il part des étincelles entre ce fil et le liquide. Si on l'élève davantage en le rapprochant de la surface du verre, l'étincelle se rend du fil à l'eau en suivant cette surface, mais elle disparaît entièrement lorsque le chemin qu'elle aurait à parcourir le long du verre excède une certaine limite.

Il semble, au premier abord, que dans cette expérience le verre joue le rôle d'un électrolyte ordinaire. Toutefois une observation plus attentive montre d'importantes différences. Premièrement le dégagement des gaz s'arrête au bout d'une vingtaine de minutes; si alors on supprime la communication des fils avec l'appareil de Ruhmkorff, puis qu'on la rétablisse au bout de dix minutes, le dégagement recommence; l'inversion du courant fait également reparaître pour un temps les bulles gazeuses. En second lieu, si l'on retire le flacon de l'eau et qu'on le frappe de petits coups secs, on voit se dégager un peu de gaz de sa surface interne. Il paraît donc que le passage même de la décharge développe dans l'appareil quelque force analogue à la polarisation des électrodes, et il est permis de supposer que cette force réside sur les deux surfaces du verre. M. Grove présume que l'électrolyse s'effectue entre le verre et les fils de platine comme si le verre était une lame de métal, que les deux surfaces du verre se recouvrent l'une d'oxygène, l'autre d'hydrogène, et que c'est l'accumulation de ces deux gaz qui arrête au bout de peu d'instants le passage de la décharge. Il n'a pu faire d'ailleurs aucune analyse pour vérifier son hypothèse.

L'expérience ne réussit pas quand on remplace l'eau acidulée par l'eau distillée, ou l'appareil de Ruhmkorff par une pile de Grove de trente éléments. Elle réussit très-bien lorsque le circuit induit de l'appareil de Ruhmkorff présente une interruption que le courant traverse sous forme d'étincelle, c'est-à-dire dans les circonstances où

l'on sait que le courant induit direct est le seul qui existe, le courant inverse étant arrêté par l'interruption.

Note sur la lumière électrique du mercure; par M. Gladstone (1).

M. Wheatstone a annoncé autrefois que le spectre de l'étincelle produite entre deux électrodes de mercure était formé de sept raies brillantes séparées par des intervalles obscurs (2). M. Angström a publié dans le t. XCIV des *Annales de Poggendorff* une figure de ce spectre qui contient un plus grand nombre de raies. Un appareil proposé par M. Way pour l'éclairage électrique a permis à M. Gladstone d'ajouter quelque chose à ces observations.

L'appareil de M. Way est fondé sur cette remarque qu'une veine mercurielle de petit diamètre est discontinue pour ainsi dire dès l'orifice. Par conséquent, si les deux pôles d'une pile puissante sont mis en rapport l'un avec le mercure du tube d'où la veine s'écoule, l'autre avec le mercure contenu dans le vase qui la reçoit, il se produit entre les globules distincts dont est formée la veine une série de petits arcs voltaïques, et l'on obtient ainsi non pas la plus avantageuse, mais la plus facile à reproduire des sources de lumière électrique. La veine liquide est renfermée à l'intérieur d'un tube de verre, d'assez petit diamètre pour s'échauffer de manière à ne pas condenser la vapeur du mercure sur ses parois. Le vide existe d'ailleurs dans cette partie de l'appareil.

M. Gladstone a compté vingt-trois raies dans le spectre de la lampe électrique de M. Way, réparties comme l'indique le tableau suivant, où l'on a indiqué : 1° la couleur

---

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XX, p. 249.

(2) *Fifth Report of the British Association for the advancement of science.*

des raies; 2° la déviation des raies principales observée à travers un prisme de flint d'angle réfringent de 45°, placé dans la position du minimum de déviation par la partie moyenne du spectre; 3° une estimation de leur intensité.

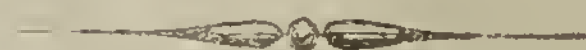
Numéros des raies.	Couleurs.	Déviations.	Intensités.
1	Rouge.	° ′ ″	
2	Id.	31.8	8
3	Id.		
4	Orangé.	31 24	5
5	Id.	31.26,5	6
6	Id.	31.27	7
7	Jaune.	31.32	4
8	Id.	31.35	1
9	Id.	31.35,5	1
10	Id.	31.46	1
11	Id.	31.49	4
12	Vert.	32.1	6
13	Id.	32.6	3
14	Id.	32.9	3
15	Indigo.	32.47	1
16	Violet.	33.11	3
17	Id.	33.15	2
18	Id.	33.22	
19	Id.	33.31	
20	Id.	33.38	
21	Lavande.		
22	Id.		
23	Id.	34.10	

Dans le même prisme, les sept raies de Fraunhofer éprouvaient les déviations suivantes :

B	C	D	E	F	G	H
31° 10′	31° 16′	31° 32′	31° 54′	32° 13′	32° 5′	33° 23′.

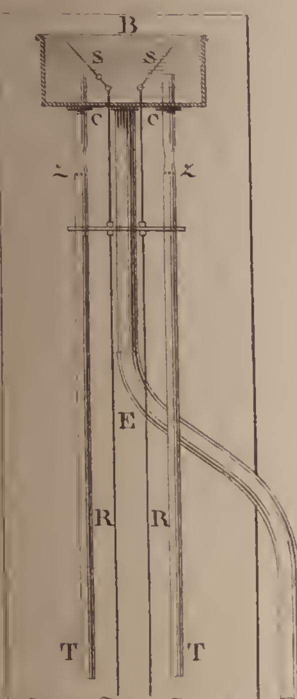
La particularité la plus remarquable que présente ce

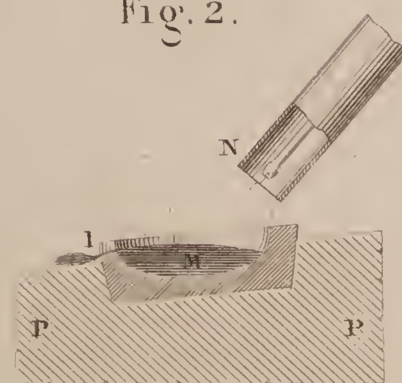
spectre est le grand éclat de la 23ᵉ raie, située bien au delà de la raie H de Fraunhofer, dans une région où le spectre solaire ne contient plus de lumière visible. Les rayons de cette réfrangibilité sont donc incomparablement plus intenses dans la lumière électrique du mercure que dans la lumière solaire, et il est intéressant de savoir quelle impression ils produisent sur l'œil. Cette impression est celle d'un rouge violet lorsque la lumière a toute sa vivacité, et d'un gris rougeâtre lorsqu'on en diminue l'éclat en la regardant au travers d'un verre fortement coloré en bleu par l'oxyde de cobalt.

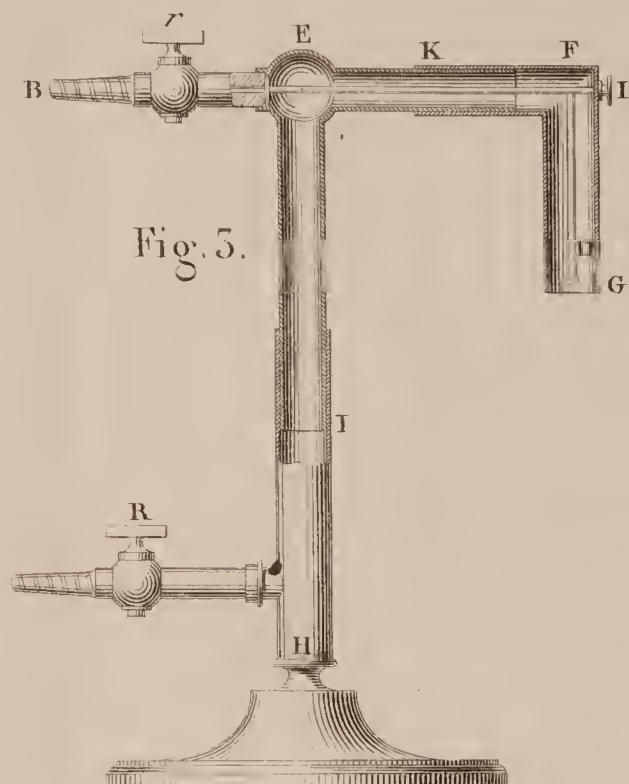


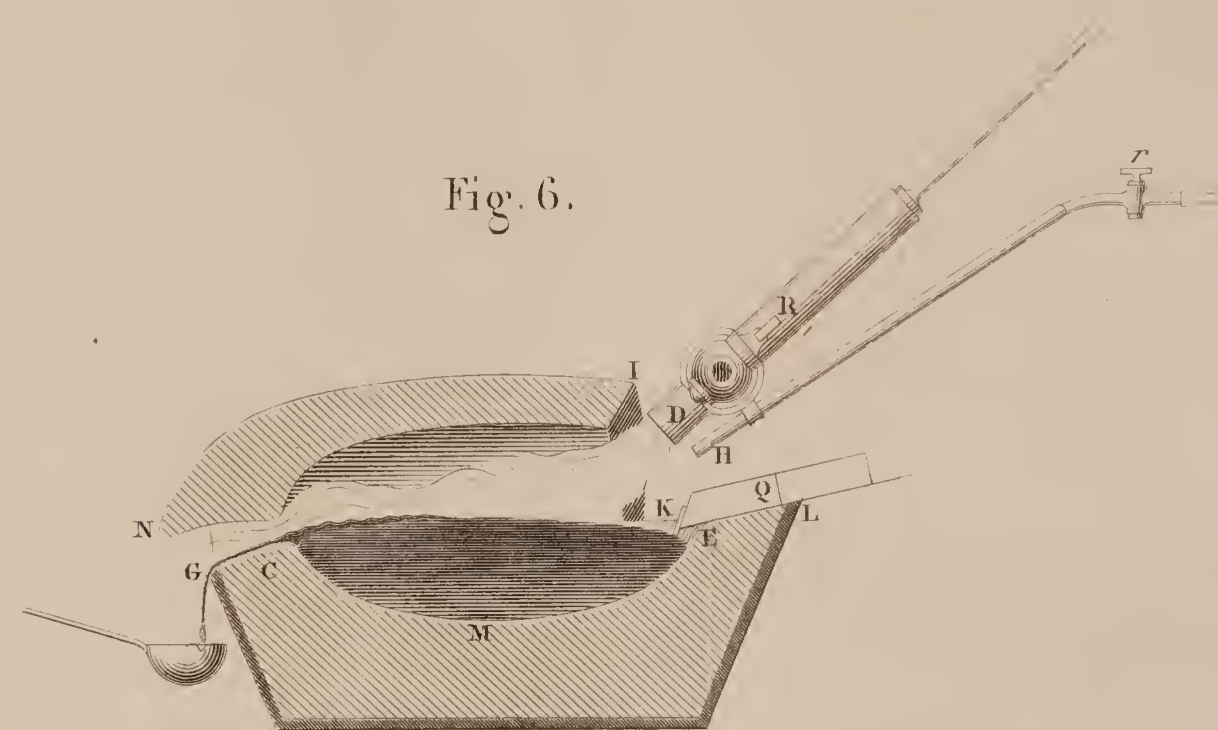
De la Métallurgie du Platine et des métaux qui l'accompagnent,

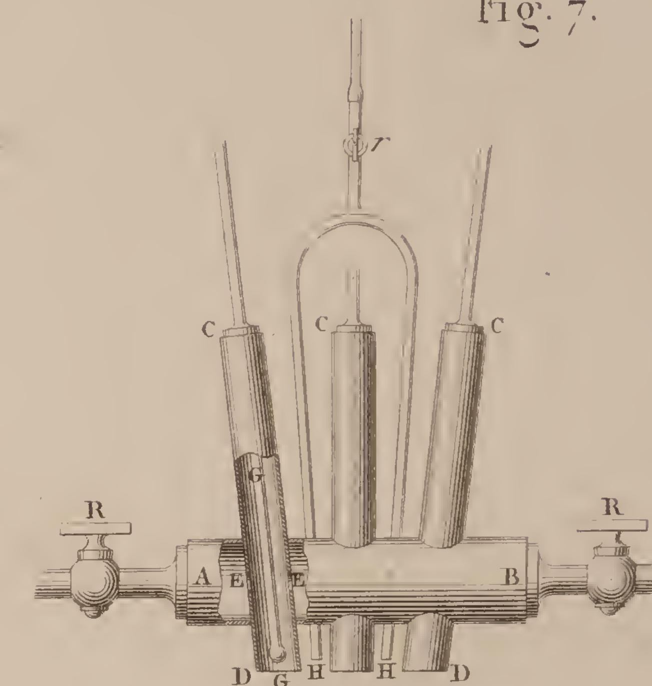
par MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray.

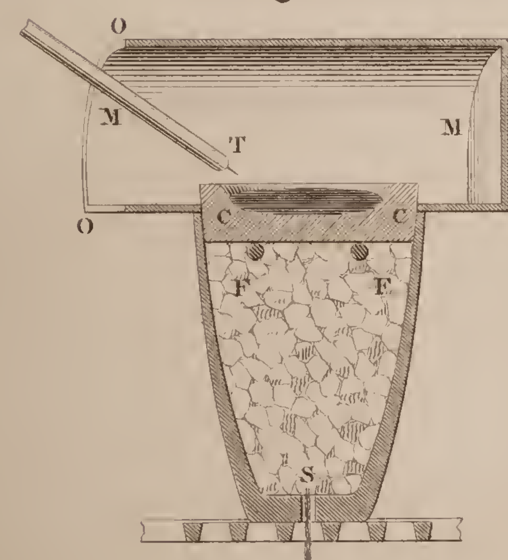

Fig. 1.

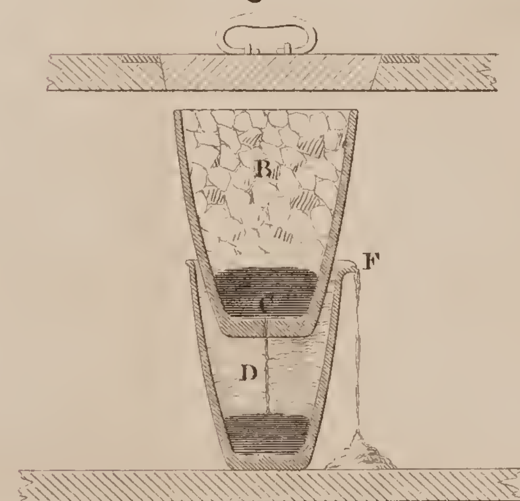

Fig. 2.

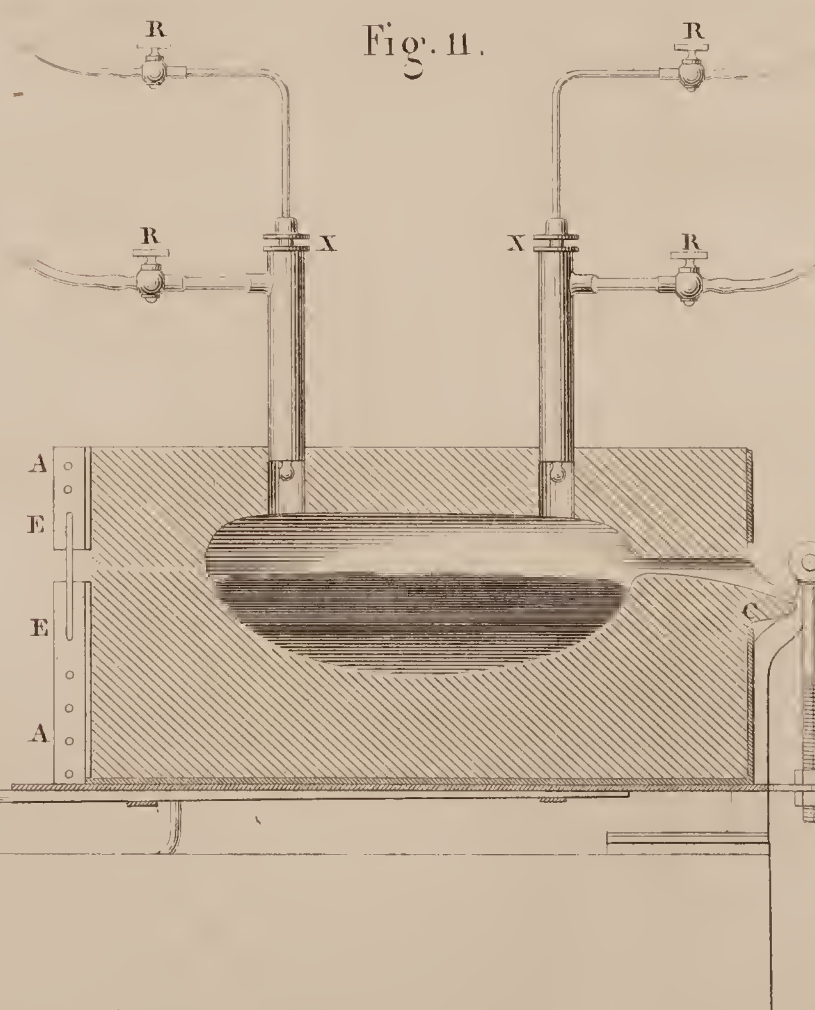

Fig. 3.

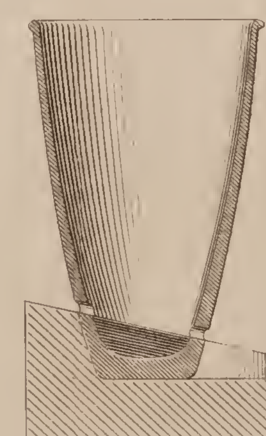

Fig. 6.

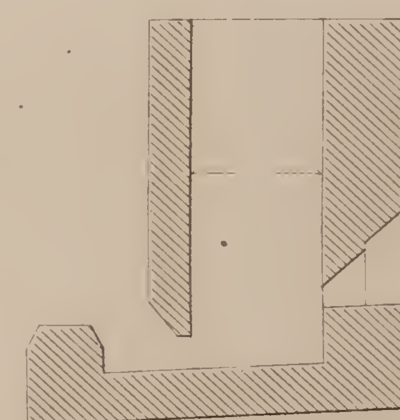

Fig. 7.

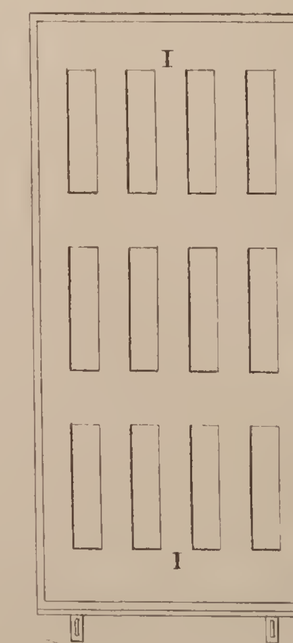

Fig. 4.

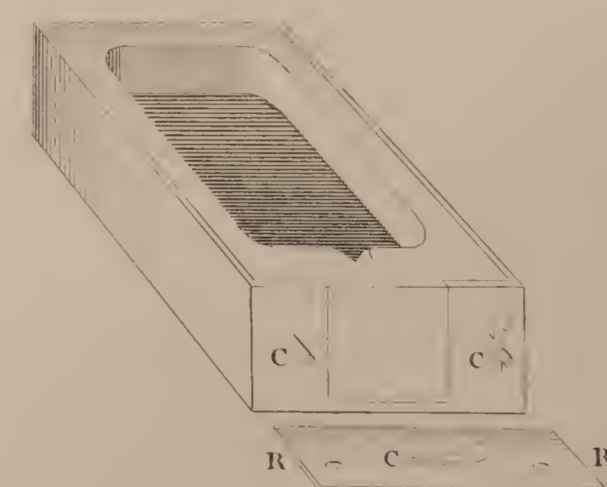

Fig. 8.

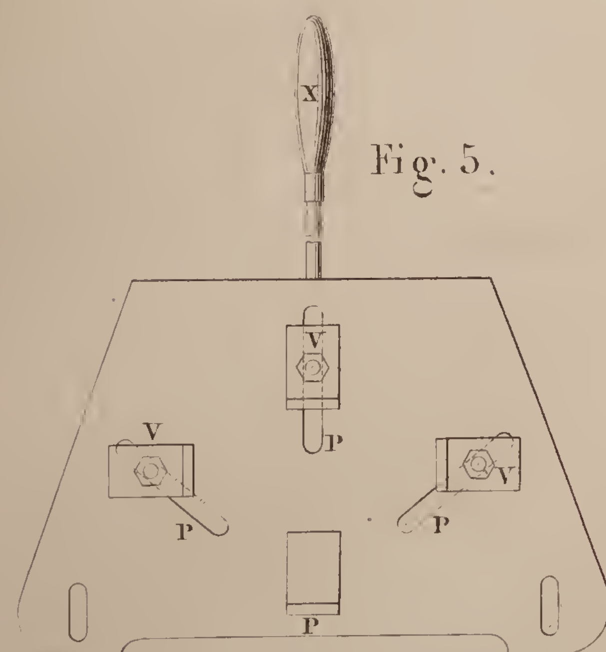

Fig. 11.


Fig. 13.


Fig. 12.


Fig. 9.


Fig. 10.

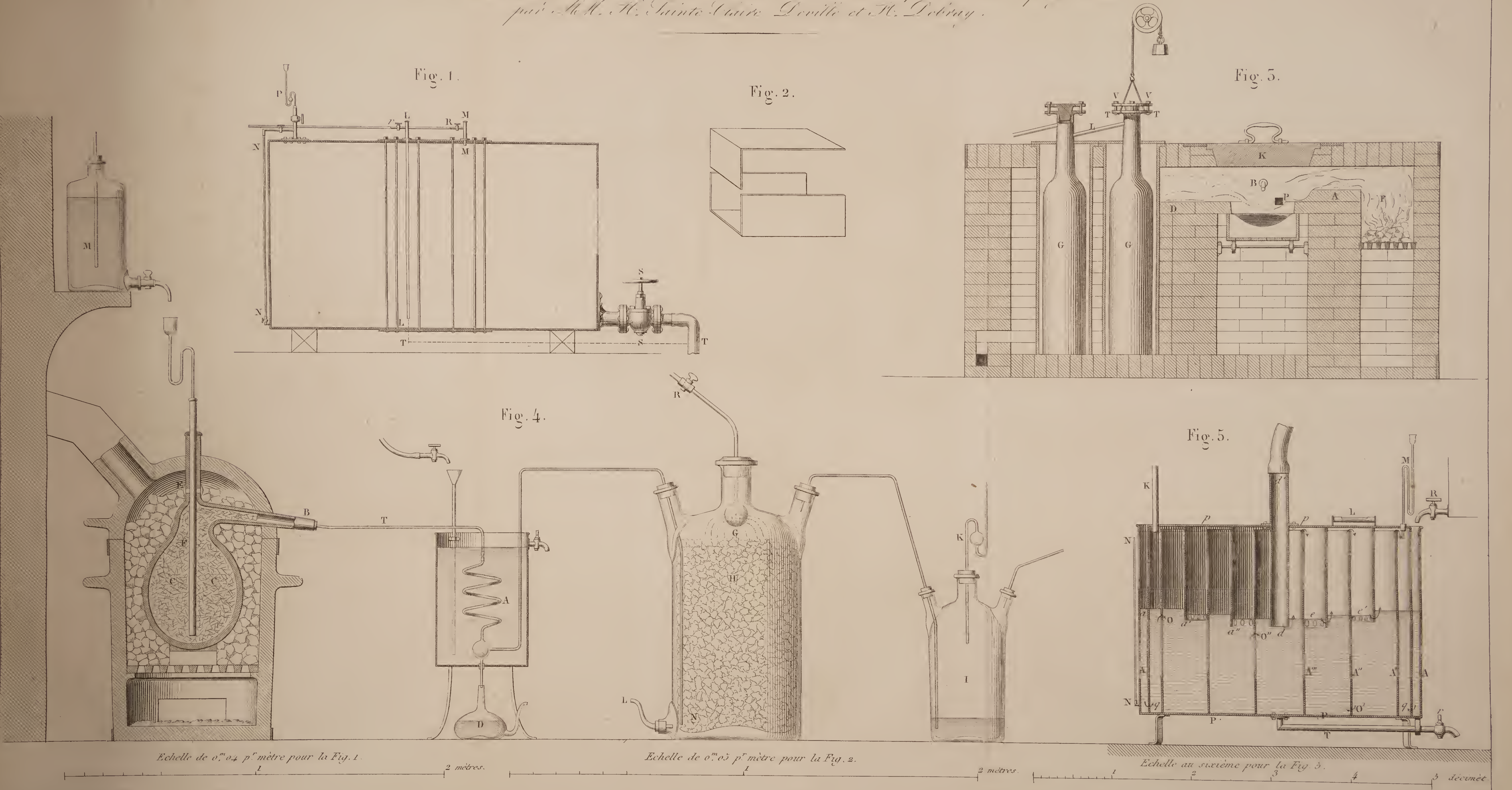

Fig. 5.

Echelle au huitième d'exécution pour la Fig. 11. 0 1 2 3 4 5 6 décimètres.

Echelle au douzième pour les Fig. 1 – 9 et 10. 1 mètre.

Dessiné et Gravé par Dulos. *N. Rémond imp. r. Vieille-Estrapade 15 à Paris.*

De la Métallurgie du Platine et des métaux qui l'accompagnent,
par MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray.



Dessiné et Gravé par Dulos. *N. Remond imp. r. Vieille-Estrapade 15, à Paris.*

RECHERCHES SUR L'ACTION CHIMIQUE DE L'ÉTINCELLE D'INDUCTION DE L'APPAREIL RUHMKORFF;

PAR M. ADOLPHE PERROT.

J'ai entrepris, il y a quelques années, un travail dans lequel je me suis proposé de comparer entre eux les produits formés par le passage de l'étincelle électrique dans les vapeurs des composés organiques de différentes séries : ce travail m'a conduit à rechercher les conditions les plus favorables pour obtenir la plus grande quantité possible de produits, lorsqu'on fait usage de la décharge de l'appareil de Ruhmkorff.

Les phénomènes chimiques qui accompagnent le passage des étincelles du courant direct de cet appareil sont complexes. Ils offrent le plus souvent une grande analogie avec ceux qui se produisent sous l'influence de la chaleur; il en est cependant un certain nombre, et en particulier ceux observés par M. Grove (1), qui semblent être électrolytiques.

J'ai pensé que si je parvenais à décomposer la vapeur d'eau par l'étincelle d'induction, il me serait facile de me rendre compte des circonstances qui accompagnent le passage de cette étincelle dans les vapeurs, et que je pourrais ensuite appliquer les observations que j'aurais faites à la décomposition des composés organiques.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVII, p. 876.

I. — Méthode d'expérimentation.

Pour étudier l'action de l'étincelle sur les vapeurs, on se sert le plus souvent de la chambre barométrique, de l'œuf électrique, ou de tout autre vase dans lequel on peut faire le vide.

Ces procédés offrent des inconvénients qui, dans certains cas, ne permettent pas d'en faire usage.

La quantité de vapeur soumise à l'expérience est nécessairement limitée par le volume de l'appareil.

Les produits formés restent en présence de l'étincelle qui peut, ou bien leur faire subir une décomposition plus complète, ou bien encore les combiner de nouveau. Ce dernier inconvénient se fait surtout sentir, lorsqu'on agit sur de la vapeur d'eau (1).

Lorsqu'on opère en vase clos, les produits de la décomposition peuvent réagir physiquement sur la décharge, en faisant varier la pression à l'intérieur de l'appareil.

Dans tous les cas, après avoir, au commencement de l'expérience, exercé toute son action sur une vapeur, l'étincelle la continue sur un mélange de gaz et de vapeur dont les proportions varient à chaque instant.

En se plaçant dans les conditions dont je viens de parler, il serait très-difficile de constater la formation du mélange détonant auquel l'étincelle d'induction donne naissance lorsqu'elle agit sur la vapeur d'eau; on ne pourrait se faire une idée, même imparfaite, du travail chimique effectué, ni par conséquent comparer entre elles des étincelles pro-

(1) L'emploi d'un réactif capable d'absorber la totalité ou une partie seulement des produits formés pendant l'opération, peut dans certains cas, être accompagné de résultats satisfaisants; mais l'expérience n'a plus la même importance théorique, car il est toujours permis de supposer que la présence du réactif a influé sur le phénomène qu'on veut étudier.

duites dans des circonstances diverses, ou empruntées à des sources différentes.

Il existe un procédé qui offre sur tous les autres de très-grands avantages, et dont les chimistes se servent journellement dans les laboratoires, lorsqu'ils se proposent de soumettre une quantité quelconque de gaz ou de vapeur à l'action de la chaleur ou de toute autre force, avec l'intention de ne pas dépasser une certaine limite dans l'énergie de la décomposition ou de la combinaison : je veux parler de l'emploi des courants de gaz ou de vapeurs.

On comprend aisément qu'en faisant agir l'étincelle sur un courant de vapeur, on se place dans des conditions très-favorables. Les produits de la décomposition sont sans cesse entraînés hors de la portée des étincelles qui, tout en se succédant à des intervalles très-rapprochés, agissent chaque fois sur une nouvelle portion de vapeur.

En faisant usage de ce procédé, il m'a été facile de constater la décomposition de la vapeur d'eau par l'étincelle d'induction, et par l'étincelle de la machine électrique. J'ai pu, dans une certaine mesure, comparer le travail chimique de ces étincelles et étudier séparément les produits dégagés dans chaque partie de la décharge.

Pour simplifier autant que possible les analyses eudiométriques auxquelles m'ont conduit ces expériences, j'ai employé de l'eau distillée ne contenant plus que des traces de gaz en dissolution ; j'ai dû prendre aussi certaines précautions pour soustraire les gaz entraînés par la vapeur à l'action dissolvante de l'eau formée par la condensation de cette vapeur.

Pour chasser complétement les gaz que l'eau tient en dissolution, il ne suffit pas de la faire bouillir pendant un certain temps, il faut encore l'exposer à l'action du vide et la préserver ensuite du contact de l'air.

Ces conditions se trouvent remplies lorsqu'on opère de la manière suivante :

On place sur une cuve à mercure une cloche de 600 à 800 centimètres cubes de capacité et pleine d'eau bouillie. On prend alors un ballon d'un demi-litre, on en étire le col en lui donnant la forme d'un tube abducteur, et on le termine par une pointe très-effilée.

Après avoir rempli une première fois ce ballon avec de l'eau bouillie en procédant comme pour le remplissage d'un thermomètre, on engage sous la cloche l'extrémité du tube abducteur; on porte ensuite à l'ébullition l'eau contenue dans le ballon, de manière à la chasser entièrement, puis on retire le feu. La vapeur se condense; l'eau se précipite dans le vide ainsi formé; obligée de pénétrer dans le ballon par une très-petite ouverture, elle se dépouille à peu près complétement des gaz qu'elle peut contenir. Ces gaz occupent alors la partie supérieure de l'appareil; on les chasse en portant de nouveau l'eau à l'ébullition.

En répétant quatre ou cinq fois cette opération, on obtient de l'eau parfaitement privée d'air; pour la conserver, il suffit de fermer à la lampe l'extrémité du tube abducteur. Lorsqu'on veut se servir de l'eau ainsi préparée, il faut avoir soin de ne la transvaser que sous le mercure, ou bien après l'avoir portée à une température voisine de son point d'ébullition. Sans cette précaution, elle se chargerait au contact de l'air d'une certaine quantité de gaz.

Dans toutes mes expériences, j'ai eu soin de recueillir les gaz sur de l'eau ainsi préparée et maintenue à la température de 90° environ. J'ai évité par ce moyen les erreurs auxquelles m'exposait la solubilité de l'hydrogène et de l'oxygène : erreurs d'autant plus graves, que les coefficients d'absorption de ces deux gaz ne sont pas, à beaucoup près, dans le même rapport aux différentes températures (1).

(1) D'après M. Bunsen, le coefficient d'absorption de l'hydrogène est 0,01930 à 0°. Celui de l'oxygène est 0,04114 à la même température. A

II. — Décomposition de la vapeur d'eau par l'étincelle d'induction.

Je me suis servi de ballons de 500 à 1000 centimètres cubes de capacité. Le col de ces ballons avait été étiré à la lampe et recourbé en forme de tube abducteur (*fig.* 1, *Pl. III*). Deux fils de platine *a* et *b* soudés dans les parois du col permettaient de faire éclater l'étincelle sur le trajet de la vapeur; celle-ci, entraînant les gaz formés, venait se condenser dans une cuve à eau dont la température était toujours maintenue au-dessus de 90°.

Les gaz étaient recueillis dans une éprouvette entourée d'un manchon dans lequel on pouvait, lorsque la température était trop élevée, verser une certaine quantité d'eau froide. La cuve était assez profonde pour qu'on pût, à l'aide d'une pipette, enlever les gaz sans être obligé d'interrompre l'expérience.

Après avoir rempli la cuve avec de l'eau pure et bouillante, on plongeait dans cette eau l'orifice du tube abducteur, et on procédait au remplissage du ballon. On portait ensuite l'eau à l'ébullition, et lorsque son niveau dans le ballon était suffisamment bas, on faisait passer les étincelles.

L'appareil que je viens de décrire suffit pour la plupart des expériences. Le mélange détonant, après avoir été soustrait à l'action de l'étincelle, n'est pas entraîné en totalité hors du ballon; il en reste une certaine quantité mêlée à la vapeur qui remplit l'appareil. Si cette portion échappe à l'action de l'étincelle, c'est qu'elle se trouve

---

20°, le coefficient de l'hydrogène est encore le même, tandis que celui de l'oxygène n'est plus que 0,02838.

étendue d'un très-grand excès de vapeur. Il va sans dire qu'après chaque expérience on a eu soin de la recueillir pour la joindre au reste du mélange détonant, avant de le soumettre à l'analyse.

Résultats obtenus.

Chaque expérience a duré deux heures.

Volume du mélange gazeux trouvé dans l'éprouvette.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$20^{cc},50$	$18^{cc},00$	$17^{cc},30$	$21^{cc},80$	$15^{cc},50$	$16^{cc},40$

Ces volumes se sont réduits après la détonation à

$0^{cc},10$	$0^{cc},40$	$0^{cc},20$	$0^{cc},40$	$0^{cc},30$	$0^{cc},10$

Le volume du mélange détonant était donc de

$20^{cc},40$	$17^{cc},60$	$17^{cc},10$	$21^{cc},40$	$15^{cc},20$	$16^{cc},30$

Ces expériences ne laissent aucun doute sur le fait de la décomposition de la vapeur d'eau par l'étincelle d'induction.

On voit que la quantité de gaz détonant a varié dans le même temps de $20^{cc},40$ à $15^{cc},20$. Ce fait ne présente rien de surprenant, car l'intensité de la décharge d'induction ne dépend pas seulement de celle du courant inducteur, mais elle varie encore avec la marche de l'interrupteur.

Le résidu trouvé dans l'eudiomètre après la détonation n'est jamais considérable. Il était important de connaître sa composition, afin de s'assurer qu'il ne contenait pas d'hydrogène.

Je l'ai trouvé composé exclusivement d'azote et d'oxygène, dans des proportions à peu près constantes. Voici les

deux analyses qui m'ont donné les chiffres les moins rapprochés de la moyenne.

Après avoir fait détoner le produit de plusieurs opérations, j'obtins, après une contraction de 125 centimètres cubes, un résidu gazeux occupant un volume de $3^{cc},50$ dans l'eudiomètre :

Volume du résidu......	$3^{cc},50$		
J'ajoute de l'oxygène...	$5^{cc},70$	Oxygène...	$2^{cc},20$
Pas de détonation.			
J'ajoute de l'hydrogène.	$14^{cc},50$	Hydrogène.	$8^{cc},80$
Après la détonation..	$5^{cc},90$	Contraction.	$8^{cc},60$
J'ajoute de l'oxygène...	8^{cc}	Oxygène...	$2^{cc},10$
Après la détonation..	$3^{cc},40$	Contraction.	$4^{cc},60$

Le mélange soumis à l'analyse ne contenait pas d'hydrogène.

$1^{cc},53$ d'oxygène ont disparu dans la dernière contraction ; j'en avais ajouté 2,10, il en reste donc 0,57 : $3^{cc},40 - 0^{cc},57 = 2^{cc},83$. Il y avait dans le mélange soumis à l'analyse, $2^{cc},83$ d'azote.

La première contraction a absorbé $2^{cc},87$ d'oxygène, j'en avais ajouté $2^{cc},20$, il y en avait donc 0,67 dans le mélange ; j'ai donc pour la composition du gaz provenant des résidus :

	cc	Pour 100 volumes. cc
Azote.....	2,83	80,85
Oxygène...	0,67	19,14
	3,50	99,99

Dans une autre expérience, 130 centimètres cubes du mélange obtenu par l'étincelle s'étaient réduits à $4^{cc},50$ dans l'eudiomètre.

Volume du résidu......	cc 4,50		cc
J'ajoute de l'oxygène...	6,00	Oxygène....	1,50
Pas de détonation.			
J'ajoute de l'hydrogène.	13,50	Hydrogène..	7,50
Après la détonation..	6,15	Contraction..	7,35
J'ajoute de l'oxygène...	8,25	Oxygène...	2,10
Après la détonation..	4,35	Contraction..	3,90

Le mélange soumis à l'analyse ne contenait pas d'hydrogène.

$1^{cc},30$ d'oxygène ont disparu dans la dernière contraction; j'en avais ajouté $2^{cc},10$, il en reste donc $0^{cc},80$: $4^{cc},35 - 0^{cc},80 = 3^{cc},55$. Il y avait donc dans le mélange soumis à l'analyse, $3^{cc},55$ d'azote.

La première contraction a absorbé $2^{cc},45$ d'oxygène, je n'en avais ajouté que $1^{cc},50$; il y en avait donc 0,95 dans le mélange.

Le gaz soumis à l'analyse était donc composé de :

		Pour 100 volumes.
	cc	cc
Azote.....	3,55	78,88
Oxygène...	0,95	21,11
	4,50	99,99

Toutes mes expériences m'ont conduit à des résultats semblables ; je me suis assuré que l'azote et l'oxygène qui composaient les résidus ne provenaient pas d'air rentré dans l'eudiomètre lors de la combustion du mélange détonant.

Ces gaz pénètrent dans l'éprouvette pendant la durée de l'opération et viennent se mêler à ceux dégagés par l'étincelle. L'eau contenue dans la cuve, bien que maintenue à une température de 90°, jouit encore dans les conditions de l'expérience de la propriété de dissoudre les gaz, mais seulement dans une faible proportion.

La décomposition est-elle le résultat de l'incandescence du pôle négatif?

On sait, d'après les expériences de M. Despretz et celles de M. Masson, que, lorsque l'étincelle d'induction éclate entre deux fils fins de fer, ou même de platine, le fil négatif rougit et entre en fusion.

Ce phénomène ne se manifeste que rarement dans un courant de vapeur d'eau, à moins toutefois que l'étincelle ne soit très-courte, et dans ce cas il suffit d'activer le courant de vapeur pour faire disparaître l'incandescence du fil.

On ne peut pas par conséquent attribuer la décomposition de la vapeur d'eau à cette incandescence. J'ai cru néanmoins qu'il était nécessaire de faire quelques expériences dans le but de m'assurer qu'en remplaçant l'étincelle par un fil de platine porté à une température voisine de son point de fusion, on n'obtenait pas à beaucoup près la même quantité de mélange détonant.

L'appareil dont je me suis servi ne différait de celui précédemment décrit que par la disposition du fil de platine, qui, au lieu d'être interrompu sur le trajet de la vapeur, était continu.

A l'aide d'un nombre suffisant de couples de Bunsen, je portais ce fil au rouge blanc et cela sur une longueur au moins dix fois plus considérable que celle occupée dans l'autre ballon par la portion incandescente du fil négatif.

Le résultat de ces expériences a été celui qu'on pouvait prévoir. Il a fallu prolonger chaque opération au delà de trois heures pour obtenir $0^{cc},5$ de mélange détonant. Une étincelle de longueur égale aurait donné dans le même temps plus de 50 centimètres cubes de gaz.

Je n'ai pas voulu, en faisant ces expériences, comparer l'action de l'étincelle d'induction à celle d'un fil de platine porté à une température voisine du point de fusion de ce métal, mais seulement démontrer que l'incandescence du fil négatif était sans influence sur les résultats précédem-

ment obtenus. Pour faire cette comparaison, il serait nécessaire de tenir compte de la rapidité du courant de vapeur.

III. — Décomposition de la vapeur d'eau par l'étincelle de la machine électrique (1).

Après avoir constaté que l'étincelle d'induction décomposait la vapeur d'eau, il m'a paru important de comparer son action à celle de l'étincelle de la machine.

M. le professeur Gavarret ayant eu l'obligeance de mettre à ma disposition la puissante machine éléctrique de la Faculté de Médecine de Paris, j'ai pu me placer dans des conditions très-favorables. Je pouvais facilement obtenir un nombre d'étincelles au moins égal à celui fourni dans le même temps par l'appareil d'induction.

Cinquante ou soixante mille étincelles n'ont jamais produit plus de $0^{cc},8$ de mélange détonant ($0^{cc},5$ par heure). La quantité de gaz trouvée dans l'éprouvette après chaque expérience est si faible, qu'il est difficile d'en faire une analyse bien exacte. Cependant, comme on observe toujours une contraction dans l'eudiomètre, on peut conclure qu'il y a eu de l'hydrogène dégagé et que par conséquent la vapeur a été décomposée. J'obtenais, dans le même temps, avec un appareil d'induction produisant des étincelles de même longueur, quarante ou cinquante fois plus de mélange détonant.

---

(1) On lit dans le Mémoire de M. Grove sur la décomposition de l'eau en ses éléments gazeux sous l'influence de la chaleur, le passage suivant :

« J'essayais ensuite de faire passer une série d'étincelles électriques au travers de la vapeur d'eau, l'eau ayant été soigneusement purgée d'air avant l'expérience. Les étincelles avaient une couleur rouge-cramoisi. En refroidissant le tube, on aperçut une bulle qui détona au contact d'une allumette (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 137).

On peut conclure de ces expériences que l'étincelle de la machine ne décompose pas la vapeur d'eau à beaucoup près autant que celle de l'appareil Ruhmkorff.

IV. — Décomposition de la vapeur d'eau par les décharges d'induction, lorsqu'on place un condensateur dans le circuit.

En interposant, comme l'a fait M. Masson (1) un condensateur dans le circuit induit de l'appareil d'induction, on modifie singulièrement la décharge; elle éclate à une distance beaucoup moins grande; sa durée est plus courte; sa lumière devient éblouissante, et, s'il est plus difficile de constater sur le trajet de l'étincelle une élévation de température, il ne s'en produit pas moins une altération très-profonde des électrodes. Des fils de platine qui transmettaient sans en être affectés des décharges ordinaires, fondent immédiatement, lorsque la communication avec le condensateur est établie.

Voici les résultats de quelques expériences dans lesquelles j'ai fait marcher l'appareil d'induction avec ou sans condensateur dans le circuit induit.

J'ai eu soin de me servir du même ballon pour les deux séries d'expériences, afin de faire éclater les décharges dans des conditions identiques. Pour me mettre autant que possible à l'abri des variations d'intensité de la pile, je faisais marcher l'appareil dix minutes sans condensateur, en recueillant les produits dans une éprouvette spéciale; puis, après avoir changé d'éprouvette et établi la communication avec le condensateur, je faisais marcher l'appareil aussi pendant dix minutes, et ainsi de suite pendant toute la durée de l'expérience.

Le condensateur avait 6 décimètres carrés de surface;

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLV, p. 392.

l'appareil d'induction marchait avec trois couples de Bunsen de grandeur ordinaire; les étincelles avaient 3 millimètres environ. Quantités de gaz obtenues en deux heures :

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
cc	cc	cc	cc	cc	cc	
9,50	10,40	12,70	13,30	14,30	11,40	avec condensateur.
11,10	12,30	14,00	15,10	16,20	13,00	sans condensateur.

On voit que l'interposition d'un condensateur a toujours été accompagnée d'une diminution dans la quantité de gaz produit.

Il n'y a donc aucun avantage (eu égard au temps) à employer un condensateur, lorsqu'il s'agit de décomposer la vapeur d'eau. Dans les expériences précédentes j'ai été obligé de ralentir la marche de l'interrupteur pour permettre au condensateur de se charger. Sans cette circonstance, la quantité de gaz dégagée par l'étincelle ordinaire eût été beaucoup plus considérable.

Bien que le travail effectué par l'appareil d'induction diminue en quantité lorsqu'on interpose un condensateur dans le circuit induit, on ne doit pas en conclure que la décharge dans ce cas ait une action chimique moins grande que la décharge ordinaire. Pour que cette conclusion fût vraie, il faudrait que le nombre des décharges restât le même dans les deux cas. Or si l'interposition d'un condensateur diminue la quantité de gaz produite, elle diminue encore plus le nombre des décharges; si bien que l'on doit admettre que l'étincelle condensée décompose avec plus d'énergie que l'étincelle ordinaire. Toutes les fois donc que cette dernière sera insuffisante pour opérer une décomposition, on devra avoir recours à l'emploi du condensateur.

Après avoir constaté dans les expériences précédentes que les étincelles d'induction décomposent la vapeur d'eau, j'ai voulu me rendre compte de la nature de cette décomposition.

V. — SUR LA NATURE DE LA DÉCOMPOSITION QUI ACCOMPAGNE LE PASSAGE DE LA DÉCHARGE D'INDUCTION DANS LA VAPEUR D'EAU.

On sait d'après les travaux de Wollaston (1), et d'après ceux de M. Faraday (2), que le passage du flux électrique de la machine peut, dans certains cas, être accompagné d'une décomposition électrolytique. M. Bonijol (3) a démontré que l'électricité atmosphérique jouit de la même propriété.

Il résulte des recherches de ces physiciens, de celles de MM. Melly (4), Armstrong (5), Masson, Grove, Fremy et E. Becquerel que le mode de décomposition des corps traversés par l'électricité varie avec le mode de transmission de ce fluide.

Si, comme dans les expériences de M. Faraday, l'électricité passe sous forme de courant obscur sans étincelles, il y a véritable électrolysation; les éléments du corps composé se dégagent à la surface de chaque pôle, et on peut les recueillir séparément. La transmission est électrolytique. Si au contraire l'électricité passe sous forme d'étincelles, il y a encore décomposition; mais les éléments se dégagent sur tous les points de la décharge; on ne peut les recueillir que mélangés. La transmission est disruptive, et dans ce cas on admet généralement que la décharge n'agit que par la chaleur qu'elle dégage (6).

Ces deux modes de transmission s'excluent-ils l'un

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XL, p. 169 (1801).

(2) *Expérimental researches*, t. I, p. 127.

(3) *Bibliothèque universelle de Genève*, t. XLV, p. 213 (1830).

(4) *Archives de l'Électricité*, t. I, p. 297 (1841).

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 105.

(6) On a attribué l'action chimique de l'étincelle à la compression et à l'expansion qui accompagnent son passage dans tous les milieux. Elle agirait en rapprochant ou en écartant les atomes de leur centre d'attraction.

l'autre, ou bien peuvent-ils dans certains cas coexister, ou tout au moins se succéder à des intervalles tellement rapprochés, que les produits des deux modes de décomposition se trouvent nécessairement mélangés?

Certains faits observés par M. Grove et par M. Masson (1), dans leurs recherches sur l'action chimique des décharges d'induction à travers l'eau, m'ont paru donner raison à cette dernière hypothèse.

J'ai voulu, par les expériences dont on va lire la description, m'assurer si l'hydrogène et l'oxygène qu'on obtient en faisant passer l'étincelle d'induction dans la vapeur d'eau, sont dus uniquement à la transmission disruptive de l'étincelle, ou bien aussi, dans une certaine proportion, à un phénomène électrolytique semblable à celui qui se passe dans un voltamètre.

Je me suis assuré que, pour peu qu'il y ait une étincelle dans le circuit induit, le travail accompli dans le voltamètre est dû au courant direct seul.

Si l'on compare le volume des gaz recueillis dans le voltamètre avec celui qui a été produit dans la vapeur d'eau par le passage des étincelles, on trouve que ce dernier est beaucoup plus considérable.

Voici les chiffres obtenus dans quelques expériences :

	VOLUME DES GAZ.	
Durée de l'expérience.	Dans la vapeur d'eau.	Dans le voltamètre.
h m	cc	cc
4,00	67,50	3,40
3,30	62,70	3,10
3,00	52,80	2,70
2,30	63,00	2,80
2,00	40,50	1,90

(1) On lit dans un Mémoire de M. Masson le passage suivant : « Dans tous les milieux, les décompositions photo-électriques et polaires peuvent coexister, et nous trouvons dans ce nouveau mode de décomposition une

Dans les conditions où je me suis placé, j'ai toujours trouvé que le travail effectué dans le voltamètre était environ vingt fois moins considérable que celui accompli dans le même temps par l'étincelle empruntée au même circuit.

Pour constater la décomposition électrolytique de la vapeur d'eau, il fallait recueillir séparément les gaz dégagés dans la portion positive de la décharge, et ceux dégagés dans la portion négative, pour reconnaître dans le premier cas la présence d'un excès d'oxygène dans le mélange gazeux, et dans le second la présence d'un excès d'hydrogène.

J'ai fait dans ce but plus de cent expériences sans jamais obtenir de résultats contradictoires; les difficultés que j'ai rencontrées ont prolongé ces recherches pendant plusieurs mois.

J'ai dû pendant longtemps me contenter de résultats qui, bien que très-concluants, laissaient encore à désirer.

Quelques perfectionnements apportés à l'appareil qui m'avait servi, m'ont permis plus tard de résoudre la question d'une manière plus satisfaisante.

VI. — Décomposition électrolytique de la vapeur d'eau par la décharge du courant direct de l'appareil Ruhmkorff.

Le premier appareil dont j'ai fait usage consistait en un ballon dont le col était fermé par un bouchon de liége bien luté; le bouchon était traversé par deux tubes abducteurs dont l'extrémité avait été recourbée à l'intérieur du ballon (*fig.* 2). Les deux ouvertures placées en regard étaient à une distance de 2 millimètres environ. Un fil de platine soudé dans chaque tube venait se terminer à 2 ou 3 millimètres de l'orifice (1).

---

preuve de la conductibilité propre des liquides. » (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLV, p. 449.)

(1) Le fil suivait l'axe du tube et n'en touchait les parois qu'au point de soudure.

Grâce à cette disposition, les étincelles commençaient dans un des tubes et se terminaient dans l'autre. La vapeur formée dans le ballon en sortait par les deux ouvertures *a* et *b*, et, chassant devant elles les produits dégagés à chacun des pôles, elle les entraînait dans les deux éprouvettes C et D.

Les cuves A et B contenaient de l'eau dont la température était maintenue à 90°; elles communiquaient entre elles par un siphon *lmno*; les tubes abducteurs plongeaient de la même quantité dans chaque cuve.

On avait soin de changer le sens du courant d'induction d'une expérience à l'autre.

Voici les résultats obtenus dans ces premières expériences :

Première expérience. Durée, 5 heures.

	cc
Eprouvette positive........	39,30
Après la détonation.......	6,50

Le mélange contenait $32^{cc},80$ de gaz détonant. Le résidu soumis à l'analyse a donné les résultats suivants :

Dans l'eudiomètre.

	cc		cc
	6,50		
J'ajoute de l'oxygène..	8,00	Oxygène....	1,50
Pas de détonation...			
J'ajoute de l'hydrogène.	19,40	Hydrogène..	11,40
Après la détonation..	8,00	Contraction..	11,40
J'ajoute de l'oxygène..	10,20	Oxygène....	2,20
Après la détonation..	4,50	Contraction..	5,70

$1^{cc},90$ d'oxygène ont disparu dans la dernière contraction; il en reste donc $0^{cc},30$; $4^{cc},50 - 0,30 = 4^{cc},20$.

Le gaz soumis à l'analyse contenait 4,20 d'azote.

Dans la première contraction il a disparu $3^{cc},80$ d'oxy-

gène; on avait ajouté 1^{cc},50, il y en avait donc 2,30 dans le mélange soumis à l'analyse.

Le résidu trouvé au pôle positif était donc composé de :

		Pour 100 volumes.
	cc	cc
Azote.......	4,20	64,61
Oxygène....	2,30	35,38
	6,50	99,99

	cc
Éprouvette négative.	37,60
Après détonation............	7,90

Le mélange contenait 29^{cc},70 de mélange détonant. Le résidu soumis à l'analyse a donné les résultats suivants :

Dans l'eudiomètre.

	cc		
	7,90		cc
J'ajoute de l'oxygène..	9,60	Oxygène....	1,70
Pas de détonation...			
J'ajoute de l'hydrogène.	18,10	Hydrogène..	8,50
Après la détonation..	11,80	Contraction..	6,30
J'ajoute de l'oxygène..	15,60	Oxygène....	3 80
Après la détonation..	9,15	Contraction..	6,45

2^{cc},15 d'oxygène ont disparu dans la dernière contraction; il en reste donc 3^{cc},80 — 2^{cc},15 = 1^{cc},65.

Le gaz soumis à l'analyse contenait donc 9,15 — 1,65 = 7^{cc},50 d'azote.

Dans la première contraction, il a disparu 2^{cc},10 d'oxygène; on n'en avait ajouté que 1^{cc},70; il y en avait donc 0^{cc},40 dans le mélange.

Le résidu trouvé au pôle négatif était donc composé de :

		Pour 100 volumes.
	cc	cc
Azote.............	7,50	94,93
Oxygène...........	0,40	5,06
	7,90	99,99

Si l'on veut connaître le volume total d'azote et d'oxygène mêlé à la vapeur d'eau et provenant de l'air entré dans l'appareil pendant la durée de l'expérience, on a en additionnant :

		Pour 100 volumes.
	cc	cc
Azote.............	11,70	81,25
Oxygène...........	2,70	18,75
	14,40	100,00

Seconde expérience. Durée, 4 heures.

Éprouvette positive.

Le résidu trouvé au pôle positif après une contraction de 30^{cc},40 était de 6^{cc},20. On a soumis ce résidu à l'analyse, il renfermait :

		Pour 100 volumes.
	cc	cc
Azote.............	4,30	69,35
Oxygène...........	1,90	30,64
	6,20	99,99

Éprouvette négative.

Résidu trouvé après une contraction de 28^{cc},50,

		Pour 100 parties.
	cc	
	5,50	cc
dont Azote.............	5,10	92,72
Oxygène...........	0,40	7,27

En faisant la somme des résidus on trouve :

		Pour 100 volumes.
	cc 11,70	cc
dont Azote............	9,40	80,34
Oxygène..........	2,30	19,66

Troisième expérience. Durée, 4 heures.

Éprouvette positive.

Trouvé après une contraction de	cc 35,70	Pour 100 volumes
un résidu occupant.............	7,20	cc
dont Azote...............	4,80	66,66
Oxygène.............	2,40	33,33

Éprouvette négative.

Trouvé après une contraction de	cc 31,40	Pour 100 volumes.
un résidu occupant.............	6,40	cc
dont Azote	6,10	95,31
Oxygène.....	0,30	4,68

En faisant la somme des résidus, on trouve :

	cc 13,60	Pour 100 volumes cc
dont Azote...............	10,90	80,14
Oxygène.............	2,70	19,85

Toutes mes expériences m'ont conduit à des résultats semblables.

J'ai toujours trouvé, au pôle positif, un mélange d'azote et d'oxygène dans lequel ce dernier gaz entrait environ pour le tiers (de 30 à 35 pour 100).

J'ai trouvé en même temps, au pôle négatif, un mélange d'azote et d'oxygène dans lequel ce dernier gaz ne figurait que pour la quinzième ou la vingtième partie (de 7 à 5 pour 100).

Dans les expériences dont on vient de lire les résultats

76,90 cc de mélange	détonant	étaient mêlés	14,40 cc	de gaz az. et ox.
58,90	»	»	11,70	»
67,10	»	»	13,60	»

Avec la disposition que j'avais adoptée pour mes premières recherches, j'avais pu me passer de bouchons. L'appareil étant en verre et d'une seule pièce, la rentrée de l'air était impossible; aussi, au lieu d'obtenir 20 pour 100 de résidu, j'en obtenais tout au plus 3 pour 100. Cette différence doit être attribuée uniquement à la rentrée de l'air dans le ballon par les pores du bouchon de liége.

On ne peut pas admettre un seul instant que les gaz qui ont pénétré dans le ballon pendant la durée de l'expérience aient été entraînés par la vapeur d'eau dans des proportions variables, suivant qu'ils se rendaient dans l'éprouvette positive ou dans l'éprouvette négative; et si, après avoir brûlé le mélange détonant recueilli dans chaque éprouvette, on a toujours constaté que le résidu trouvé dans l'éprouvette positive était plus riche en oxygène que le résidu trouvé dans l'éprouvette négative, on doit en conclure qu'une partie de l'oxygène correspondant à l'azote contenu dans cette dernière éprouvette a disparu. Il a dû disparaître en même temps un volume double d'hydrogène. Or la présence de ce gaz dans l'éprouvette négative indique nécessairement un phénomène électrotylique

L'oxygène dégagé électrolytiquement a dû s'ajouter à l'oxygène de l'air contenu dans l'éprouvette positive. En additionnant les volumes des deux résidus, on a le volume d'air qui a pénétré dans l'appareil.

Pour calculer le volume d'hydrogène dégagé électrolytiquement, il suffit, après avoir fait la somme des volumes d'azote et la somme des volumes d'oxygène trouvés dans les résidus, de répartir proportionnellement à l'azote l'oxygène

contenu dans chaque éprouvette, et de comparer les volumes calculés avec ceux obtenus par l'analyse.

Ainsi pour la première expérience on aura, en ajoutant les résidus :

	cc
Volume total d'azote........	11,70
Volume total d'oxygène......	2,70

Or, comme il y avait $7^{cc},50$ d'azote dans le résidu négatif, on a

$$11,70 : 2,70 = 7,50 : 1,73.$$

Au lieu de $1^{cc},73$ on a trouvé 0,40; $1^{cc},33$ ont disparu en brûlant 2,66 d'hydrogène.

Pour la deuxième expérience :

Volume total de l'azote.......	9,40
Volume total de l'oxygène.....	2,30

On a trouvé dans l'éprouvette négative 5,10 d'azote :

$$9,40 : 2,30 = 5,10 : 1,24.$$

Au lieu de 1,24 on a trouvé 0,40; $0^{cc},84$ ont disparu en brûlant 1,68 d'hydrogène.

Pour la troisième expérience :

Volume total de l'azote.....	10,90
Volume total de l'oxygène...	2,70

On a trouvé dans l'éprouvette négative $6^{cc},10$ d'azote ;

$$10,90 : 2,70 = 6,10 : 1,51.$$

Au lieu de 1,51 on a trouvé 0,30; 1,21 ont disparu en brûlant 2,42 d'hydrogène.

Les résultats de ces expériences étaient suffisants pour démontrer la décomposition électrolytique de la vapeur

d'eau. J'ai cherché néanmoins à rendre cette décomposition plus évidente. Il fallait pour cela me mettre complétement à l'abri de la rentrée de l'air dans l'appareil.

J'y ai réussi, en remplaçant les bouchons de liége par des bouchons de caoutchouc.

L'appareil dont je me suis servi pour ces nouvelles expériences (*fig.* 3) consistait en un ballon A de 1 litre de capacité environ, muni de trois tubulures, *a*, *b* et *h*.

Les tubes abducteurs pénétraient dans le ballon par les tubulures *a* et *h*. Pour éviter tout retour des gaz ou de la vapeur dans le ballon, on avait eu soin de donner aux ouvertures *d* et *c* un diamètre inférieur à celui des tubes et en particulier des ouvertures *e* et *e'*.

La tubulure *b* servait à remplir une première fois le ballon avec de l'eau bouillie; on opérait ensuite comme pour le remplissage des premiers ballons, en répétant l'opération jusqu'à ce que l'eau, en rentrant dans le ballon, ne dégageât plus que des traces de gaz.

Un thermomètre ou un manomètre, passant par la tubulure *b*, a toujours indiqué que la pression à l'intérieur du ballon était très-peu supérieure à celle de l'atmosphère. On a eu soin de régler le feu de manière à obtenir la condensation de la plus grande partie de la vapeur dans la portion *f*, *g*, des tubes abducteurs.

Pour soustraire les gaz à l'action dissolvante de l'eau, on les enlevait trois ou quatre fois par heure, pour les conserver sur le mercure.

Voici les résultats obtenus dans quelques-unes de ces expériences. J'ai choisi parmi celles qui ont laissé le moins de résidu d'azote à la fin de l'analyse.

Première expérience. Voltamètre à sulfate de cuivre, 8,5 milligrammes, soit hydrogène 3^{cc} et oxygène $1^{cc},50$. Durée de l'expérience, 4 heures

Eudiomètre.

Éprouvette négative. . . .	37cc,50		
Après la détonation.	3,10	Contraction.	34cc,40
J'ajoute de l'oxygène. .	8,40	Oxygène. . .	5,30
Après la détonation. .	3,90	Contraction.	4,50
Le mélange contenait. .	3,00 d'hydrogène,		
	0,10 azote.		
Éprouvette positive. . . .	35,80		
Après la détonation .	1,60	Contraction.	34,20
J'ajoute de l'oxygène. . .	3,40	Oxygène. . .	1,80
Pas de détonation.			
J'ajoute de l'hydrogène.	12,10	Hydrogène .	8,70
Après la détonation. .	2,50	Contraction.	9,60
J'ajoute de l'oxygène. .	4,20	Oxygène . . .	1,70
Après la détonation .	0,70	Contraction .	3,50
Le mélange contenait. .	1,40 d'oxygène,		
	0,20 azote.		

Deuxième expérience. Voltamètre, 6 milligrammes cuivre ou hydrogène, $2^{cc},12$, et oxygène, $1^{cc},06$. Durée de l'expérience, 4 heures.

Pôle positif. .	35cc,10	Oxygène. .	0cc,95	Azote. .	0cc,20
Pôle négatif. .	32,40	Hydrogène	2,10	Azote. .	0,10
	67,50		3,05		0,30

Troisième expérience. Il n'y a pas de voltamètre dans le circuit. Durée de l'expérience, 3 heures.

Pôle positif. .	28cc,50	Oxygène . .	0cc,80	Azote. .	0cc,20
Pôle négatif. .	28,20	Hydrogène	1,70	Azote. .	0,20
	56,70		2,50		0,40

Quatrième expérience. Voltamètre 5,5 milligrammes cuivre ou hydrogène $1^{cc},94$ et oxygène $0^{cc},97$. Durée de l'expérience, 3 heures.

	cc		cc		cc
Pôle positif. .	25,10	Oxygène. .	0,85	Azote	0,15
Pôle négatif.	27,70	Hydrogène	1,80	Azote	0,20
	52,80		2,65		0,35

Cinquième expérience. Pas de voltamètre. Durée de l'expérience, $2^h\ 30^m$.

	cc		cc		cc
Pôle positif. .	30,00	Oxygène. .	0,78	Azote. .	0,20
Pôle négatif. .	33,00	Hydrogène	1,93	Azote. .	0,15
	63,00		2,71		0,35

Sixième expérience. Voltamètre 6 milligrammes. Durée de l'expérience, $3^h\ 30^m$.

	cc		cc		cc
Pôle positif. .	30,20	Oxygène. .	0,90	Azote	0,20
Pôle négatif.	32,50	Hydrogène	2,05	Azote	0,20
	62,70		2,95		0,40

Ces expériences ne peuvent laisser aucun doute sur le fait de la décomposition électrolytique de la vapeur d'eau par la décharge du courant direct d'induction. En effet, j'ai toujours trouvé, après la combustion du mélange détonant, au pôle négatif, de l'hydrogène avec quelques traces d'azote; au pôle positif, de l'oxygène avec quelques traces d'azote.

Le volume d'oxygène était toujours légèrement inférieur à la moitié de celui de l'hydrogène. Ce fait peut s'expliquer très-facilement par l'inégale solubilité des deux gaz dans l'eau; la dissolution a lieu au moment où on les transvase sous le mercure; le contact du métal abaisse la température de l'eau qui a pénétré dans la pipette, et avant qu'on

ait eu le temps d'opérer la séparation, cette eau agit sur le mélange gazeux. Cette action a pour résultat de diminuer la proportion d'oxygène, et par suite de soustraire, dans l'éprouvette négative, une certaine quantité d'hydrogène à la combustion (1); le volume de ce gaz dans le résidu est augmenté d'autant. Dans l'éprouvette positive, l'action dissolvante de l'eau ne diminue pas la contraction, mais elle diminue l'excès d'oxygène. On voit donc que l'action dissolvante agit en sens contraire dans les deux éprouvettes; il n'est donc pas étonnant que l'effet s'en fasse sentir dans les résultats de l'analyse.

La quantité de métal déposée pendant une expérience dans un voltamètre à sulfate de cuivre placé dans le circuit induit a toujours été trouvée un peu supérieure à celle qu'on pouvait calculer par le volume des gaz dégagés électrolytiquement dans la vapeur d'eau (2).

On doit attribuer ce fait aux conditions mêmes de l'expérience, et surtout à sa durée qui permet à l'eau formée par la condensation de la vapeur de dissoudre une petite quantité des gaz dégagés par l'étincelle.

Cette circonstance ne m'a pas permis de comparer d'une manière rigoureuse le travail chimique accompli dans un voltamètre avec celui effectué dans la vapeur d'eau.

VII. — Influence de la longueur de l'étincelle sur le volume de vapeur d'eau décomposée.

Si les expériences précédentes conduisent à admettre que le passage de la décharge d'induction dans la vapeur d'eau est accompagné d'un phénomène électrolytique, elles dé-

(1) Au moment de la combustion du mélange détonant.

(2) Les expériences 1, 2 et 4 sont celles où le travail dans le voltamètre et celui accompli électrolytiquement dans la vapeur d'eau ont le moins différé.

montrent en même temps que le travail chimique effectué par ces décharges doit être attribué pour la plus grande partie à un autre phénomène.

Les gaz ne se dégagent pas seulement à la surface des électrodes, ils se produisent sur toute la longueur de l'étincelle (1), et par conséquent il doit y avoir une différence entre le volume de mélange détonant obtenu à l'aide d'une étincelle longue, et celui auquel a donné naissance une étincelle plus courte empruntée au même circuit. Cette différence doit être en faveur de la longue étincelle. C'est ce que démontrent les expériences suivantes :

J'ai placé dans le même circuit deux ballons comme celui précédemment décrit; dans l'un, l'étincelle avait 2 centimètres; dans l'autre, 4 ou 5 millimètres de longueur.

J'avais soin de maintenir autant que possible la même pression dans chaque appareil. Quand les étincelles ont une certaine longueur, elles éclatent rarement en ligne droite; il est donc superflu de mesurer d'une manière rigoureuse la distance des fils de platine, et l'on ne doit pas s'attendre à une grande constance dans les résultats des expériences.

Durée de l'expérience.	Grande étincelle.	Petite étincelle.	Rapport entre les volumes.
h m	cc	cc	
0.25	11,4	2,5	4,5
0.52	16,9	3,1	5,4
2.00	55,3	10,8	5,1
2.00	50,5	10,1	5,0

Après avoir diminué la longueur de l'étincelle la plus

(1) Je m'en suis assuré en faisant usage d'un troisième tube abducteur destiné à entraîner dans une éprouvette spéciale les produits formés par les différentes portions de l'étincelle éloignées des rhéophores.

courte :

h m	cc	cc	
2.30	52,1	7,5	6,90
1.00	20,5	2,8	7,30
2.00	45,0	6,9	6,50
3.00	67,3	9,5	7,08

On voit que de deux étincelles empruntées au même circuit, la plus longue est celle qui décompose la plus grande quantité de vapeur d'eau.

On ne doit pas conclure du résultat de ces expériences qu'il y ait avantage à faire agir sur la vapeur d'eau les plus grandes étincelles possibles, car un appareil d'induction étant donné, on ne peut augmenter la longueur des étincelles sans en diminuer le nombre, et en même temps modifier la nature des décharges, qui perdent de plus en plus leur puissance chimique.

Ayant à ma disposition un appareil d'induction pouvant donner des étincelles de 4 centimètres, j'ai fait agir les décharges successivement dans cinq ballons différents. L'interrupteur marchait de manière à donner dans chaque cas le plus grand nombre possible de décharges.

La distance des fils était :

Dans le premier ballon	4	centimètres environ.
Dans le second ballon	2	»
Dans le troisième ballon	1	»
Dans le quatrième ballon	0^c,4	
Dans le cinquième ballon	0^c,2	

Durée de chaque expérience, 2 heures. Le volume de gaz produit a été :

	1er Ballon.	2e Ballon.	3e Ballon.	4e Ballon.	5e Ballon.
	cc	cc	cc	cc	cc
1re expérience.	2 0	5,4	50,5	52,2	49,2
2e expérience.	2,5	6,7	55,4	57,5	55,7
3e expérience.	1,9	4,5	49,2	51,7	48,5
4e expérience.	1,5	4,1	42,5	44,3	41,4

Le travail le plus considérable a été effectué par l'étincelle de 4 millimètres; dans le même temps une étincelle 10 fois plus longue a dégagé un volume de gaz 25 ou 30 fois moins grand. D'un autre côté, l'étincelle la plus petite n'est pas celle qui a produit la décomposition la plus énergique.

VIII. — Combinaison de l'azote et de l'oxygène par l'étincelle d'induction. Influence de la longueur de l'étincelle sur ce phénomène.

On sait que le passage des décharges électriques dans les mélanges gazeux donne lieu à des combinaisons. Les résultats obtenus par MM. Fremy et Becquerel (1), par M. Masson et M. Morren (2), montrent que, sous ce rapport, l'étincelle d'induction jouit de toutes les propriétés de l'étincelle de la machine.

Pour combiner l'oxygène à l'hydrogène ou à l'oxyde de carbone, en un mot, pour déterminer l'inflammation d'un mélange détonant, il suffit d'une seule décharge; quel que soit le volume gazeux, la combinaison une fois commencée se continue d'elle-même.

Lorsqu'on fait agir l'étincelle sur un mélange non détonant, les résultats sont d'une tout autre nature, et le nombre des étincelles doit être proportionné au volume des gaz que l'on veut combiner. Le phénomène se passe-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 62.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLVIII, p. 342.

t-il à la surface des électrodes, ou bien est-il dû, comme celui de la décomposition, à une force dont l'action augmente avec la longueur de l'étincelle? MM. Fremy et Becquerel (1) ont constaté que, pour les décharges de la machine, la quantité d'ozone produite était plus grande pour une longue étincelle que pour une courte, la quantité d'électricité restant la même. La quantité d'ozone formée en trois heures par une étincelle de 25 millimètres a été trouvée double de celle obtenue dans le même temps par une étincelle de 4 ou 5 millimètres. Il est probable que si ces savants avaient agi sur un courant d'oxygène, la différence entre les quantités d'ozone produites eût été beaucoup plus grande.

J'ai fait quelques expériences dans le but de m'assurer si la quantité d'acide azotique formé par les décharges d'induction croît avec la distance qui sépare les électrodes. Il est très-important de soustraire les produits formés à l'action de l'étincelle, et pour cela il faut donner au courant gazeux une vitesse suffisante. Mais en même temps il est nécessaire de faire passer ce même courant avec lenteur dans la portion de l'appareil où sont placés les réactifs absorbants. J'ai fait usage de la disposition représentée *fig.* 4. Le tube *a*, *b*, *c* est un tube capillaire; on a soufflé en *b* un renflement, en ayant soin de ne pas déformer l'axe du tube. Le mélange gazeux qu'on soumet à l'action de la décharge pénètre par l'orifice *a*, rencontre en *b* les étincelles; les produits formés sont entraînés et viennent passer ensuite dans un tube à boule contenant le liquide qui doit les absorber. On peut donner aux gaz une vitesse suffisante dans le tube capillaire, sans être obligé pour cela de le faire passer avec rapidité dans l'appareil à boules.

Pour obtenir dans des expériences de ce genre des résultats comparables, il est nécessaire d'agir sur un courant

(1) *Loc. cit*, p. 95.

constant de gaz mélangés dans une proportion constante. La première condition se trouve remplie d'une manière satisfaisante par l'emploi de tubes capillaires. La seconde condition est facile à remplir lorsqu'il s'agit d'un mélange d'azote et d'oxygène. Il suffit, dans ce cas, de prendre de l'air parfaitement pur et desséché d'une manière convenable. Je vais donner le résultat de quelques expériences entreprises dans le but de connaître la quantité d'acide azotique formé dans les conditions où je devais me placer.

L'étincelle dont j'ai fait usage avait environ 6 millimètres de longueur; elle était produite par un appareil Ruhmkorff de petite dimension et marchant avec deux couples de Bunsen dont les zincs avaient une surface de 250 centimètres carrés.

L'air pénétrait (*fig.* 5 et 6) dans le tube capillaire après avoir passé dans une série de tubes à acide sulfurique et à potasse. Après avoir été soumis à l'action de l'étincelle, il arrivait avec les produits nitreux en présence d'une dissolution titrée de potasse contenue dans un tube à boule *e*. Le courant de gaz était déterminé par l'écoulement de l'eau contenue dans un flacon aspirateur placé à l'extrémité de l'appareil.

Pour neutraliser un volume de la potasse employée dans ces expériences, il fallait un volume égal d'une dissolution d'acide oxalique. Chaque centimètre cube de la dissolution acide représentait 5,6 milligrammes d'acide azotique (AzO^5HO).

J'ai prolongé la première expérience pendant trois heures; au bout de ce temps, 20 centimètres cubes de la dissolution de potasse avaient été saturés et la liqueur rougissait la teinture de tournesol. J'ajoutai de nouveau 20 centimètres cubes de potasse et je procédai au titrage. Il a fallu 5 centimètres seulement de la liqueur à acide oxalique pour ramener au rouge le teinture de tournesol que j'avais ajoutée au mélange. Les 40 centimètres de liqueur alcaline

exigeaient 40 centimètres de liqueur acide; il n'en a fallu que 5; il s'était donc formé pendant l'expérience 35 × 5,6 ou 196 milligrammes d'acide azotique.

Quelques expériences m'ont donné, avec de plus grandes étincelles, jusqu'à 100 milligrammes d'acide par heure.

J'ai conservé pour les expériences suivantes la même liqueur alcaline. J'ai étendu la liqueur acide de son volume d'eau, il fallait donc 2 volumes d'acide oxalique pour 1 de potasse. Un centimètre cube d'acide oxalique ne représentait plus que 2,8 milligrammes d'acide azotique.

Pour comparer le travail effectué par deux étincelles différentes par leur longueur, mais empruntées au même circuit, il était important de soumettre à leur action dans le même temps la même quantité de gaz.

L'appareil dont je me suis servi est représenté par les *fig.* 5 et 6. Le courant d'air pénètre dans le premier système de tubes *a*, *b*, *c*, *d*, *e* pour remplacer l'eau qui sort du flacon A. Cette eau, en arrivant dans le flacon B, déplace un volume égal d'air qui passe par le second système de tubes *a'*, *b'*, *c'*, *d'*, *e'*, *f*.

Les deux étincelles se trouvent donc agir dans le même temps sur la même quantité de gaz, car la différence de pression n'est pas très-considérable; dans tous les cas, on a eu soin d'échanger d'une expérience à l'autre les tubes capillaires C et D, et de cette manière on a pu s'assurer qu'il était indifférent de faire agir la même étincelle dans l'une ou l'autre des portions de l'appareil. La présence des tubes capillaires contribue singulièrement à la régularité du courant, laquelle, dans ces conditions, ne laisse rien à désirer.

Première expérience. Grande étincelle, 5 ou 6 millimètres; petite, de 1 à $1^{mm},5$. Durée de l'expérience, 2 heures.

Potasse dans le tube à boules en rapport avec la grande étincelle........................	25 cent. cubes.
Potasse dans le tube à boules en rapport avec la petite étincelle........................	15 »

Après l'expérience, il a fallu $7^{cc},5$ pour ramener au rouge la liqueur alcaline, où s'étaient rendus les produits de la longue étincelle. Il y en avait par conséquent $\frac{50^{cc} - 7^{cc},5}{2}$ ou $21^{cc},25$ neutralisés. Ce qui indique la formation de $(42,5 \times 2,8) = 119$ milligrammes d'acide azotique.

Il a fallu ajouter aux 15 centimètres cubes de la liqueur alcaline ayant absorbé les produits formés par la petite étincelle, 19,5 centimètres cubes de la liqueur acide pour amener au rouge la teinture ; il y avait donc $\frac{30 - 19,5}{2}$ ou 5,25 neutralisés, ce qui indique la formation de $10,50 \times 2,8$ ou 29 milligrammes d'acide azotique.

Le rapport qui existe entre la quantité d'acide azotique formée par la grande étincelle et la quantité formée dans le même temps par la petite est 4,10.

Seconde expérience. Durée, $2^h\,30^m$. Les étincelles sont égales à celles de l'expérience précédente.

Grande étincelle.

Il faut pour neutraliser 30 centimètres cubes de potasse contenus dans le tube à boules :

Avant l'expérience..	60	cent. cubes de la liqueur acide.
Après l'expérience..	5	»
Différence.......	55	»

Acide azotique en milligrammes..... 154 milligrammes.

Petite étincelle.

Pour neutraliser les 15 centimètres cubes de potasse dans le

tube à boule, il faut :

	cc	
Avant l'expérience.....	30,0	liqueur acide.
Après l'expérience......	6,8	»
Différence..........	13,2	»

Acide azotique en milligrammes.... $36^{mm},96$.

Le rapport qui existe entre les deux poids d'acide est $4^{mm},16$.

Troisième expérience. Mêmes étincelles. Durée, 2 heures.

Pour neutraliser les $30^{cc},5$ de potasse, il faut :

Grande étincelle.

Avant l'expérience..	61	cent. cubes de la liqueur acide.
Après l'experienee..	25	»
Différence......	36	»

Acide azotique en milligrammes..... $100^{mm},8$.

Petite étincelle.

Pour neutraliser les 15 centimètres cubes de potasse employés, il faut :

Avant l'expérience......	30	centimètres cubes.
Après l'expérience......	21	»
Différence...........	9	»

Acide azotique en milligrammes..... $25^{mm},2$.

Le rapport qui existe entre les deux poids d'acide est 4.

Dans la première expérience la grande étincelle a combiné 4,10; dans la seconde, 4,16; dans la troisième, 4 fois plus que la petite.

Pour les expériences suivantes, on a diminué beaucoup

la différence qui existait entre la longueur des étincelles. La grande avait environ $4^m,5$, et l'autre $3^m,5$.

Quatrième expérience. Durée, 4 heures.

Grande étincelle.

Il faut pour neutraliser les 40 centimètres cubes de potasse employés :

	cc
Avant l'expérience.......	80,0
Après l'expérience.. ...	17,5
Différence....	62,5

Acide azotique en milligrammes..... 175 milligrammes..

Petite étincelle.

Il faut pour neutraliser les 60 centimètres cubes de potasse employés :

	cc
Avant l'expérience.......	60,6
Après l'expérience.......	16,0
Différence............	44,6

Acide azotique en milligrammes.... $124^{mm},88$.

Le rapport entre les deux poids d'acide est 1,40.

Cinquième expérience. Durée, $3^h\ 30^m$.

Grande étincelle.

Il faut pour neutraliser les 40 centimètres cubes de potase employés :

	cc
Avant l'expérience.......	80,0
Après l'expérience.......	25,2
Différence............	54,8

Acide azotique en milligrammes.... $153^{mm},44$.

Petite étincelle.

Il faut pour neutraliser les 30 centimètres cubes de potasse employés :

	cc
Avant l'expérience.......	60,0
Après l'expérience.......	19,4
Différence............	40,6

Acide azotique en milligrammes..... 113^{mm},68.

Le rapport entre les deux poids d'acide est 1,34.

Sixième expérience. Durée, 3 heures.

Grande étincelle.

Il faut pour neutraliser les 28^{cc},5 de potasse employés :

Avant l'expérience........	57	centimètres cubes.
Après l'expérience........	6	»
Différence............	51	»

Acide azotique en milligrammes... 142^{mm},8.

Petite étincelle.

Il faut pour neutraliser les 25 centimètres cubes de potasse employés :

Avant l'expérience........	50	centimètres cubes.
Après l'expérience........	11	»
Différence............	39	»

Acide azotique en milligrammes.......... 109^{mm},2.

Le rapport entre les poids d'acide formé est de 1,30.

Dans ces trois dernières expériences, l'étincelle la plus

longue a produit 1,40, 1,34 et 1,30 fois plus d'acide que la plus petite.

On peut admettre que la quantité de gaz combinée par la décharge d'induction empruntée au même circuit, augmente avec la longueur des étincelles et qu'elle est très-probablement proportionnelle à cette longueur. Je me suis assuré que lorqu'il n'y a qu'une seule étincelle dans le circuit, la quantité d'acide azotique formée dans un temps donné n'augmente avec la longueur de l'étincelle que jusqu'à une certaine limite.

MM. Fremy et Becquerel (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXV, p. 82) ont observé que, sous l'influence de l'étincelle qui se manifeste lors de la rupture des circuits voltaïques, l'azote et l'hydrogène se combinent pour former de l'ammoniaque. M. Morren a obtenu le même résultat à l'aide de l'étincelle d'induction.

J'ai voulu profiter de cette propriété pour faire une nouvelle série d'expériences et vérifier, en faisant agir l'étincelle d'induction sur un mélange d'azote et d'hydrogène, les résultats que j'avais obtenus.

J'ai rencontré dans le dosage du produit formé des difficultés qui ne m'ont pas permis de continuer ce travail. Le mélange d'azote et d'hydrogène, après avoir été soumis à l'action des étincelles, contenait une quantité notable de vapeurs blanches. Ces vapeurs traversaient, sans être absorbées, un tube à boules contenant de l'acide sulfurique étendu, ou de l'acide chlorhydrique. Une partie de l'acide se trouvait neutralisée, il y avait formation d'ammoniaque; mais une partie des produits formés sous l'influence de l'étincelle échappait au dosage.

En remplaçant l'étincelle d'induction ordinaire par l'étincelle modifiée par l'interposition d'un condensateur dans le circuit induit, on obtient à peu de chose près la même quantité d'acide azotique. Les fils de platine sont promptement altérés par la décharge; la longueur de l'étincelle

augmente dans une même expérience. Et l'on ne peut pas, par conséquent, comparer le travail produit par les deux étincelles.

En substituant à l'étincelle un fil de platine porté au rouge par le courant d'une pile, je n'ai pas obtenu la combinaison de l'azote et de l'oxygène; l'incandescence du pôle négatif est donc sans influence sur les résultats observés.

L'étincelle de la machine n'a pas donné de résultats comparables. Je n'ai obtenu aucune trace d'acide, même en prolongeant l'expérience assez longtemps pour obtenir près de 100 000 décharges (1).

IX. — Observations sur l'appareil d'induction de M. Ruhmkorff.

Je me suis servi, dans le cours de ces recherches, d'un appareil Ruhmkorff dont les dimensions sont un peu plus petites que celles du modèle ordinaire.

Cet appareil a marché pendant deux mille heures au moins, sans avoir subi aucune réparation. Huit ou dix fois seulement j'ai été obligé de renouveler la surface de l'enclume et celle du marteau, et cela pour un simple coup de lime (2).

Il arrivait quelquefois qu'après sept ou huit heures de travail, le marteau restait collé au cylindre de fer doux;

---

(1) Il est probable que lorsqu'on fait usage d'étincelles dont les effets mécaniques sont aussi puissants, il n'est pas avantageux d'employer des tubes capillaires.

(2) J'ai observé que la marche de l'interrupteur était plus régulière lorsque les surfaces n'étaient pas parfaitement horizontales; il y a alors un glissement du marteau sur l'enclume qui ne permet pas à ces deux pièces de se souder comme cela arrive quelquefois lorsque l'appareil a fonctionné pendant un certain temps.

mais ce phénomène n'avait qu'une courte durée, et dès le lendemain l'appareil reprenait sa marche ordinaire.

Une seule fois il m'a été impossible d'obtenir des étincelles pendant plusieurs heures; j'ai cru que la bobine induite avait été transpercée par une première décharge, car l'interrupteur fonctionnait comme auparavant. Après avoir interrompu pendant une heure ou deux le passage du courant inducteur, j'ai voulu m'assurer encore une fois de l'état de l'appareil, et j'ai trouvé qu'il donnait de nouveau des étincelles. Ce fait ne s'est pas reproduit depuis.

J'ai fait usage, pour certaines expériences, d'appareils beaucoup plus puissants donnant des étincelles à 7 ou 8 centimètres. Je n'ai pas trouvé qu'il y eût un grand avantage (1) à se servir de ces appareils lorsqu'on s'occupe de recherches électrochimiques sans faire usage d'étincelles condensées. Si les effets de tension sont beaucoup plus considérables, les actions chimiques sont loin de croître dans la même proportion.

Lorsque pour décomposer ou pour volatiliser un corps on est forcé de recourir à l'étincelle modifiée par un condensateur, on doit au contraire donner la préférence aux appareils les plus puissants.

CONCLUSIONS.

1. La vapeur d'eau est décomposée par les décharges du courant direct de l'appareil Ruhmkorff.

2. L'étincelle d'induction combine ou décompose les gaz ou les vapeurs avec beaucoup plus d'énergie que l'étincelle de la machine électrique.

3. L'interposition d'un condensateur dans le circuit induit augmente l'intensité de l'action chimique de l'étin-

---

(1) En tenant compte du prix de ces appareils et de l'entretien de la pile.

celle ; mais comme elle diminue à la fois la longueur et le nombre des décharges, on ne doit faire usage du condensateur que lorsque l'étincelle ordinaire est insuffisante pour déterminer la combinaison ou la décomposition qu'on veut effectuer.

4. Une portion de la vapeur d'eau décomposée par la décharge du courant direct d'induction subit une décomposition électrolytique.

5. La quantité de gaz ou de vapeur combinée ou décomposée par l'étincelle d'induction croît avec la longueur de cette étincelle, l'intensité du courant restant la même. En d'autres termes, pour un même courant direct, une longue étincelle combine ou décompose une plus grande quantité de gaz ou de vapeur qu'une étincelle plus courte.

6. Un appareil d'induction étant donné, ainsi que le courant inducteur, il existe une longueur d'étincelle correspondant au maximum d'action chimique.

L'emploi de courants de gaz ou de vapeur offre de grands avantages sur tous les procédés qui peuvent servir à constater l'action chimique des étincelles. J'ai obtenu de cette manière jusqu'à 3 litres de gaz par heure, en décomposant la vapeur d'alcool, d'éther ou d'acide acétique. Un courant d'acide carbonique soumis à l'action de l'étincelle d'induction m'a donné un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène dont le volume atteignait en moins d'une heure 200 centimètres cubes; la décomposition du gaz ammoniac est plus énergique encore.

SUR LA NATURE DE L'ETINCELLE D'INDUCTION DE L'APPAREIL RUHMKORFF;

PAR M. ADOLPHE PERROT.

INTRODUCTION.

Mes recherches sur l'action chimique de l'étincelle d'induction de l'appareil Ruhmkorff m'ont permis de constater (1) que cette étincelle combine ou décompose les gaz ou les vapeurs avec beaucoup plus d'énergie que l'étincelle de la machine électrique.

J'ai reconnu de plus que, sous l'influence des décharges du courant direct d'induction, la vapeur d'eau subit deux modes de décomposition : l'un, dû probablement à la chaleur, a pour résultat la production de mélange détonant sur tous les points de l'espace occupé par l'étincelle; l'autre, dû à la transmission électrolytique de l'électricité, donne lieu à un dégagement d'hydrogène au pôle négatif et d'oxygène au pôle positif.

En tenant compte de ces faits, des propriétés calorifiques et mécaniques de l'étincelle d'induction et de l'aspect sous lequel elle se présente lorsqu'elle éclate dans l'air, j'ai été conduit à supposer que cette étincelle était le résultat de la superposition de deux décharges (2), l'une d'électricité statique, l'autre d'électricité dynamique. La première devait être instantanée, produire sur son passage des effets mécaniques, et fort peu d'actions chimiques ou calorifiques; elle

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 23 août 1858.

(2) Pour expliquer le sens que j'attache au mot *décharge*, je dirai que

devait, comme l'étincelle des machines à frottement, se détourner de sa direction pour venir longer la surface d'un corps isolant placé dans son voisinage. La seconde, au contraire, devait être la cause de l'élévation de température qu'on observe sur le trajet de la décharge d'induction; c'était à elle qu'il fallait attribuer la décomposition électrolytique, et la plus grande partie de la décomposition calorifique de la vapeur d'eau.

Le meilleur moyen de démontrer d'une manière concluante l'existence de ces deux décharges, était d'empêcher leur superposition en présentant à chacune d'elles un conducteur différent, de manière à pouvoir les reproduire et les étudier séparément.

L'étincelle d'induction diffère par son aspect de l'étincelle de la machine à frottement. Elle consiste le plus souvent en un trait de feu entouré d'une flamme peu lumineuse, mais possédant une température très-élevée (*fig.* 1, *Pl. III*).

Cette flamme diminue lorsque la longueur de l'étincelle augmente; elle ne disparaît complétement que dans le cas où l'interrupteur fonctionne avec une très-grande rapidité. Elle atteint, au contraire, son maximum lorsque le passage du courant inducteur dure assez longtemps pour permettre au faisceau de fil de fer d'atteindre un degré d'aimantation suffisant.

Lorsque, sans rien changer à l'appareil d'induction, on approche ou on éloigne les conducteurs entre lesquels éclate l'étincelle, on diminue ou on augmente le trait de feu, à une petite distance, cette portion de l'étincelle ne se distingue plus de la flamme.

---

l'étincelle de la machine électrique à frottement est le résultat d'une décharge d'électricité statique, tandis que l'arc voltaïque est formé par une succession non interrompue de décharges d'électricité à l'état dynamique.

Je me suis proposé de séparer le trait de feu de la flamme, afin de m'assurer ensuite si l'un n'était pas dû à la transmission de l'électricité statique et l'autre à la transmission de l'électricité dynamique. Je vais indiquer les expériences qui m'ont permis de constater que, une fois la décharge commencée, chacune des deux parties dont elle se compose a son existence propre, et que par conséquent on peut chercher à les séparer sans s'exposer à voir disparaître l'une ou l'autre; je donnerai ensuite la description de l'appareil à l'aide duquel j'ai effectué cette séparation. Depuis que ce travail est terminé et que j'en ai publié les principaux résultats (1), j'ai trouvé dans un des Mémoires de M. Masson, sur la photométrie électrique (2), non-seulement une description complète de l'étincelle d'induction, mais encore des considérations théoriques qui m'eussent été d'un grand secours, si je les avais connues plus tôt. Les conclusions auxquelles ce physicien est arrivé en quelque sorte à priori dès l'année 1853, s'accordent entièrement avec les résultats auxquels j'ai été conduit par l'expérience.

Je n'aurais pas pu tirer le même parti d'un travail postérieur à celui de M. Masson. L'auteur de ce travail en a jugé tout autrement, une réclamation de priorité a été adressée par lui à l'Académie. Cette réclamation a été accompagnée de certains développements (3) qui ne me paraissent pas suffisamment justifiés par le contenu de la Note à laquelle il est fait allusion. On me permettra d'entrer dans quelques détails au sujet de ce travail, car il est de mon devoir de développer ici les raisons qui ont motivé

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 175.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLV, p. 385. — Mémoire couronné et publié par la Société de Harlem pendant l'année 1854.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 297.

la réponse que j'ai faite à cette réclamation (1).

Dans une Note présentée à l'Académie des Sciences le 5 février 1855, M. Th. du Moncel, après avoir décrit l'étincelle d'induction, ajoute (2) :

« Cette atmosphère est-elle l'expression de l'effet calorifique de l'électricité, tandis que l'étincelle sinueuse et blanche serait celle de l'effet lumineux ? Ou bien ne serait-elle qu'un matelas d'air devenu lumineux par son contact avec l'étincelle électrique ? Il serait bien difficile de décider à priori la question. Toujours est-il que cette atmosphère est tellement reliée aux phénomènes calorifiques de l'électricité, qu'elle se manifeste à peine quand l'étincelle se trouve échangée à travers des corps susceptibles d'absorber immédiatement la chaleur. Ainsi en prenant pour rhéophores des liquides, aucune atmosphère lumineuse ne s'aperçoit autour des jets de feu, mais les extrémités des rhéophores se trouvent volatilisées en peu d'instants. »

Plus loin, M. du Moncel dit : « Une chose fort extraordinaire, c'est que cette atmosphère lumineuse qui semble être si intimement liée aux effets physiques de l'étincelle, est susceptible d'être impressionnée par des influences matérielles, par les courants d'air par exemple. » L'auteur donne ensuite la description suivante de l'aspect qu'offre l'étincelle d'induction lorsqu'on souffle fortement sur elle à l'aide d'un soufflet. « Vous voyez immédiatement l'atmosphère jaune-verdâtre repoussée du côté opposé à l'insufflation, et former une large *nappe de feu*, de couleur violette, qui peut se prolonger assez loin le long des conducteurs si l'on souffle de leur côté, et qui se trouve sillonnée parallèlement à ses contours par une multitude de jets

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 355.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 313.

de feu plus ou moins blancs, très-sinueux et le plus souvent disposés entre eux comme des stratifications. La nappe de lumière violette paraît circonscrite par deux faisceaux de rayons violets qui partent des extrémités des deux rhéophores, et se rejoignent par des courbes irrégulières comme celles d'une flamme poussée par le vent. Avec le souffle, les mêmes effets se reproduisent ; seulement la nappe lumineuse paraît plus développée, et plus uniformément lumineuse, mais les traits sinueux sont moins nombreux, quelquefois même ils n'existent pas. Quant à l'étincelle en elle-même, c'est-à-dire aux jets de feu échangés directement d'un rhéophore à l'autre, ils ne paraissent pas impressionnés par le souffle, ils continuent à se bifurquer, à se diviser, mais sans courbure sensible. »

Après avoir dit encore une fois que l'atmosphère manque dans l'étincelle échangée entre les liquides, M. du Moncel ajoute :

« Le jet de feu provenant du fil extérieur de la bobine d'induction n'a pas d'atmosphère lumineuse quand on le provoque avec un conducteur isolé du circuit : aussi ne peut-on pas reproduire avec ce jet de feu le phénomène que je viens de décrire. Il est vraisemblable que c'est à la faiblesse de ce jet de feu qu'il faut attribuer cette différence d'action......

» Bien qu'il soit difficile de préciser l'action des courants d'air dans le fait de la déviation qu'ils exercent sur l'étincelle électrique, il est pourtant probable que c'est à l'inégal échauffement des différentes masses d'air insufflées et qui se sont trouvées chauffées au moment de leur passage à travers l'étincelle, qu'il faut les attribuer...... »

Les faits énoncés dans cette Note et les explications qui les accompagnent, au lieu de me guider dans mes recherches, ne pouvaient que m'en détourner.

Rien, en effet, ne peut faire supposer que l'auteur envi-

sageât les traits de feu comme une décharge d'électricité statique, et l'atmosphère qui les entoure comme une décharge d'électricité à l'état dynamique.

Après avoir posé cette question : « L'atmosphère est-elle l'expression de l'effet calorifique de l'électricité, tandis que l'étincelle sinueuse et blanche serait celle de l'effet lumineux (1)? Ou bien ne serait-elle qu'un matelas d'air devenu lumineux par son contact avec l'étincelle électrique? » M. du Moncel, bien loin de dire ou de démontrer par quelque expérience que l'atmosphère échauffe les corps, tandis que les traits de feu ne les échauffent pas, explique l'action des courants d'air sur l'étincelle d'induction en disant qu'il est probable que les masses d'air insufflées se sont trouvées chauffées inégalement au moment de leur passage à travers l'étincelle. Or ce que l'auteur appelle dans cette même Note l'étincelle en elle-même (2), ce sont les jets de feu échangés d'un rhéophore à l'autre.

Loin d'admettre que les deux décharges une fois commencées sont indépendantes l'une de l'autre, et par conséquent séparables, M. du Moncel attribue l'absence d'atmosphère dans certaines étincelles à la faiblesse des jets de feu qui les composent.

La description de l'étincelle insufflée montre que si l'atmosphère est influencée par un courant d'air, elle est en même temps singulièrement dénaturée puisqu'elle devient une nappe de feu sillonnée parallèlement à ses contours par une multitude de jets de feu, plus ou moins blancs, lumineux et le plus souvent disposés entre eux comme des stratifications. Ces jets de feu, pas plus que les fais-

---

(1) Comment concilier la distinction entre les effets calorifiques et les effets lumineux de l'électricité avec la notion de quantité d'une part et de tension de l'autre.

(2) *Loc. cit.*

ceaux de rayons violets dont parle l'auteur, n'existent dans l'atmosphère avant l'insufflation.

Il m'eût été difficile d'admettre que cette atmosphère fût une décharge de quantité, si, comme l'affirme l'auteur de cette Note, elle n'existait pas lorsqu'on prend pour rhéophores des liquides. Des expériences dont je donnerai plus loin les résultats, m'ont prouvé qu'il n'en est rien, et qu'en remplaçant les rhéophores métalliques par des rhéophores liquides, on ne fait pas disparaître l'atmosphère : le trait de feu seul est modifié ; il perd son éclat et ne peut être que difficilement distingué du reste de l'étincelle.

Si M. du Moncel avait regardé l'atmosphère comme une décharge de quantité, et les jets de feu comme une décharge de tension, il n'eût point trouvé fort extraordinaire le fait que ces derniers ne sont pas influencés par le souffle, tandis que l'atmosphère est repoussée par un courant d'air.

Les décharges d'électricité statique sont instantanées, tandis que, comme les aigrettes, les décharges de quantité ont une certaine durée. Le mouvement de l'air est jusqu'à un certain point sans influence sur les premières, tandis qu'il modifie les secondes (1).

Les observations qu'on vient de lire ont pour but de faire comprendre qu'en regardant comme exacts tous les faits énoncés dans cette Note, et en adoptant les idées émises

---

(1) On lit à la page 227 du tome II du *Traité d'Electricité théorique et appliquée* de M. A. de la Rive : « M. Despretz, dans une série de belles expériences faites avec une pile très-forte, avait trouvé des longueurs très-variables pour l'arc suivant le nombre et la disposition des couples de Bunsen qui étaient ceux dont il faisait usage, il produisait l'arc dans l'air, mais en le renfermant dans une cage de verre, ayant observé que *l'agitation de l'air le dérange beaucoup.* » — M. de la Rive attribue la forme convexe en dessus que prend l'arc voltaïque au *courant ascendant d'air chaud.* (*Loc. cit.*, p. 223.)

par l'auteur, il était impossible de regarder l'étincelle d'induction comme le résultat de la superposition de deux décharges, l'une de tension ou d'électricité statique, l'autre de quantité ou d'électricité dynamique. On ne pouvait pas non plus songer à séparer le trait de feu de l'atmosphère.

Or dans la Note qui a été l'objet d'une réclamation, j'annonce que je suis parvenu à *séparer* l'étincelle d'induction en deux parties, et je donne les principaux caractères de chacune de ces parties.

I. — Expériences qui démontrent que la flamme peu lumineuse et le trait de feu sont deux parties distinctes de l'étincelle d'induction.

A. *Influence de la forme et de la position des rhéophores.*

La *fig.* 1 représente l'étincelle dans le cas où les rhéophores sont dans le prolongement l'un de l'autre.

La flamme *a*, *b*, *c*, *d*, peut alors être comparée à une atmosphère ; elle enveloppe non-seulement le trait de feu *a*, *b*, mais encore une partie du rhéophore négatif.

La *fig.* 2 représente l'étincelle dans le cas où les rhéophores sont parallèles. On voit qu'il n'y a aucun rapport entre l'espace *a*, *b*, *c*, *d*, occupé par la flamme et les lignes *ab*, $a'b'$, $a''b''$ qui indiquent le trajet parcouru par le trait de feu dans trois décharges successives. On ne peut donc pas regarder la flamme comme l'enveloppe du trait de feu.

La *fig.* 3 représente le cas où, les rhéophores étant terminés en biseau, le trait de feu *a*, *b*, éclate entre les deux points extrêmes, tandis que la flamme *a*, *b*, *c*, *d* occupe l'espace compris entre les points *a*, *b*, *c* et *d*. On voit que le trait de feu n'est pas toujours au milieu de la flamme, mais qu'il peut dans certains cas n'en occuper que le bord (1).

(1) Il va sans dire que dans ces descriptions je ne tiens pas compte de la

La *fig.* 4 représente le cas où les rhéophores sont terminés en pointe et un peu divergents. L'étincelle éclate entre *a* et *b*; elle est entourée d'une atmosphère : mais ces deux phénomènes lumineux ne sont pas les seuls qu'on observe; les extrémités *e* et *f* donnent issue à un flux d'électricité qui présente une grande analogie avec les aigrettes de la machine électrique

B. *Influence d'un corps non conducteur placé dans le voisinage de l'étincelle.*

L'expérience représentée par les *fig.* 5, 6, 7, démontre que la présence d'un corps non conducteur, tel qu'une baguette de verre A, a pour conséquence le déplacement du trait de feu; elle fait voir en même temps que ce déplacement est sans action sur la flamme.

Le trait de feu se déplace et vient lécher la surface du corps. On peut ainsi le briser (*fig.* 5 et 6) ou le faire mouvoir parallèlement à lui-même (*fig.* 7), sans pour cela changer la forme de la flamme.

Il est important d'observer que lorsque les rhéophores sont parallèles, et qu'à l'aide d'un corps non conducteur on est parvenu à faire occuper au trait de feu le bord de la flamme (*fig.* 7), on ne peut que très-difficilement le transporter en $a''' b'''$ sans entraîner à sa suite la flamme *a*, *b*, *c*, *d*. Cette expérience ne réussit que très-rarement.

C. *Influence d'un corps conducteur placé dans le voisinage de l'étincelle.*

Si, comme dans la *fig.* 8, le corps conducteur A, que je suppose être un fil de platine, est plongé dans l'intérieur de l'étincelle, il va sans dire que celle-ci n'éclate plus de *a* en *b*, mais de *a* en *f*, et de *b* en *e*; en d'autres termes, au

---

persistance des impressions lumineuses, je me contente de décrire les apparences.

lieu d'une seule étincelle dans le circuit, il y en a deux. Lorsque, au contraire (*fig.* 9), le corps conducteur est approché avec précaution de l'étincelle, on voit le trait de feu se détourner de son chemin pour passer par le conducteur métallique, pendant ce temps la flamme n'a pas cessé d'occuper l'espace *a*, *b*, *c*, *d*. Il n'y a qu'une seule flamme dans le circuit, tandis qu'il y a deux traits de feu. On peut donc supprimer dans l'étincelle d'induction une partie du trait de feu sans pour cela faire disparaître la portion correspondante de la flamme.

L'expérience suivante (*fig.* 10) démontre ce fait d'une manière beaucoup plus évidente. Au lieu d'un fil placé à angle droit dans le voisinage de l'étincelle, on prend une pince en fil de platine très-fin, et munie d'un manche isolant. Après en avoir suffisamment rapproché les extrémités *e* et *f*, on opère comme précédemment; on peut ainsi supprimer le trait de feu de *e* en *f*, sans supprimer la portion *g*, *h*, *i*, *k*, de la flamme. En augmentant la distance *e*, *f*, on s'aperçoit bien vite d'une diminution de la portion de la flamme comprise entre les lignes *i*, *f*, *k* et *g*, *e*, *h*. Il ne faudrait pas en conclure qu'en supprimant le trait de feu on entraîne nécessairement une portion de la flamme. Les *fig.* 11, 12 représentent ce qui se passe lorsque, au lieu d'offrir au trait de feu un conducteur métallique continu, on lui en présente un discontinu dans lequel la distance *e*, *f*, est toujours plus grande que la distance *l*, *m*. Le trait de feu seul est supprimé complétement en *e*, *f*; il reparaît en *l*, *m*, avec ou sans flamme, suivant qu'on augmente ou qu'on diminue la longueur *e f*.

Cette expérience, très-délicate, démontre que dans certains cas on peut séparer les deux parties dont se compose l'étincelle. Elle réussit plus sûrement lorsqu'on fait intervenir un corps non conducteur A, dont l'effet en *ef* est d'attirer le trait de feu comme dans les *fig.* 5 et 6, tandis qu'en *lm* il facilite le passage du trait de feu qui, comme les

décharges de tension, éclate à une beaucoup plus grande distance lorsqu'on lui présente la surface d'un corps isolant.

On peut, dans ces conditions, étudier les actions calorifiques et mécaniques de chacune des portions de l'étincelle. On reconnaît que la flamme jouit de toutes les propriétés des décharges voltaïques, tandis que le trait de feu présente tous les caractères des étincelles de la machine.

D. *Influence d'un condensateur placé dans le circuit.*

En plaçant, comme l'a fait M. Masson, un condensateur dans le circuit induit (1), on modifie l'aspect de l'étincelle. Au premier moment, on pourrait croire que l'atmosphère a complétement disparu. Cependant le trait de feu seul a été modifié; il est devenu si éblouissant, son diamètre apparent est tellement augmenté, que l'œil ne peut plus distinguer la flamme. Pour constater la présence de celle-ci, il suffit d'approcher une baguette de verre de l'étincelle; le trait de feu vient lécher la surface du corps isolant, et la flamme se trouve repoussée par l'expansion produite dans l'air, lors du passage du trait de feu.

La *fig.* 14 représente ce qui se passe lorsque les rhéophores étant terminés par deux sphères, ou mieux encore par deux disques en métal A et B, on place entre eux un corps isolant C. La partie éblouissante de la décharge longe la surface de ce corps, tandis que la flamme se trouve repoussée en *cd*. Elle est alors le plus souvent complétement séparée du trait de feu.

En se servant de condensateurs à surfaces variables, on peut suivre très-facilement l'accroissement du trait de feu. On peut faire cette expérience en se servant, comme d'armature intérieure, d'une certaine quantité de mercure con-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXI, p. 3, *fig.* 1.

tenue dans une éprouvette en verre mince ; on plonge plus ou moins cette éprouvette dans un bain de même métal, qui joue le rôle d'armature extérieure.

L'éclat du trait de feu est dû, sans aucun doute, à l'incandescence des particules métalliques arrachées aux rhéophores. Le métal se trouve probablement alors dans les mêmes conditions que le carbone dans les flammes éclairantes (1).

Les expériences suivantes démontrent que, lorsque les rhéophores ne sont pas métalliques, le trait de feu perd son éclat.

E. *Influence de la nature des électrodes.*

Lorsqu'on remplace les rhéophores métalliques par des veines de différents liquides conducteurs, on constate que, dans tous les cas, l'étincelle est composée d'une flamme peu lumineuse, semblable à celle dont j'ai parlé. Cette flamme est accompagnée d'un trait de feu; mais sans la propriété que ce trait de feu possède d'adhérer à la surface d'un corps non conducteur, on pourrait difficilement constater sa présence, car il a perdu son éclat ordinaire, et sa couleur ne permet pas de le distinguer de la flamme (2).

J'ai été conduit en faisant usage de veines liquides à rechercher l'influence que peut avoir sur les décharges d'induction le mouvement de translation des rhéophores. J'ai trouvé par ce moyen que la durée du trait de feu est instantanée, tandis que la flamme dure pendant un certain temps (3).

---

(1) Lorsqu'on remplace les rhéophores de platine ou de cuivre par des veines de mercure, on observe une très-grande augmentation dans l'éclat du trait de feu.

(2) Pour rendre au trait de feu son aspect ordinaire, il suffit de plonger dans l'étincelle qui éclate entre les rhéophores liquides, deux fils de platine. La portion de l'étincelle comprise entre les deux fils contiendra le trait de feu avec tout son éclat.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 497. — *Bibliothèque universelle de Genève*, avril 1860.

Mais ce travail n'est pas assez avancé pour que je puisse en parler ici.

L'inégale durée des deux décharges a été démontrée par M. Lissajous (1). Ce physicien décrit en ces termes l'expérience qui l'a conduit à ce résultat : « Lorsqu'on regarde l'étincelle d'induction dans un miroir qu'on agite à la main, on voit que l'atmosphère lumineuse s'étale en une longue bande de couleur fauve, dont l'étincelle proprement dite occupe l'extrémité postérieure sous forme d'un trait de feu.

» On doit donc en conclure que l'atmosphère commence au moment où l'étincelle éclate et persiste pendant une certaine fraction de seconde. Cette observation donne à penser que la deuxième partie de l'étincelle est composée de matières pondérables arrachées aux pôles de l'excitateur et constituant, entre ces deux pôles, un arc incandescent et conducteur. »

On pouvait déjà conclure de l'expérience de M. du Moncel, que l'atmosphère a une certaine durée, puisqu'elle est influencée par un courant d'air peu énergique.

F. *Influence d'un courant d'air.*

L'action d'un courant d'air sur l'étincelle d'induction a été découverte par M. du Moncel. La description de ce phénomène est donnée d'une manière très-complète dans la Note dont j'ai parlé précédemment.

Voici les conditions de l'expérience, telles que les indique M. du Moncel : « Adapter aux deux pôles de l'appareil deux petits bouts de fil métallique très-fort que l'on recourbe pour que leurs extrémités ne soient éloignées l'une de l'autre que de $\frac{1}{2}$ centimètre. Appuyer solidement un soufflet sur la table où est placé l'appareil, souffler sur

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* t. XLIX, p. 1009.

l'étincelle le plus près et le plus fort possible; on voit alors une large nappe de lumière violette projetée derrière les traits de feu et sillonnée de petits éclairs en zigzag. Si on souffle légèrement, l'atmosphère qui entoure les traits de feu de l'étincelle est seule projetée, et ne présente pas de zigzags de feu (1). »

On voit qu'en faisant usage d'un courant d'air, on projette l'atmosphère derrière les traits de feu, et que si l'insufflation est énergique, l'atmosphère n'est pas seule projetée.

J'ai reconnu qu'il y a un grand avantage à renfermer les rhéophores dans un tube de verre. On met ce tube en communication avec un soufflet de forge pouvant produire un courant d'air continu sous une pression de 15 à 20 centimètres de mercure.

En variant la disposition des rhéophores, et en leur donnant différentes directions, par rapport à l'axe du tube, on peut étudier d'une manière complète l'influence du mouvement de l'air sur les différentes parties de l'étincelle.

G. *Influence d'un conducteur métallique en communication avec le sol.*

La *fig.* 13 représente ce qui se passe lorsqu'on approche de l'étincelle un conducteur *ef* en communication avec le sol. Si le fil *ad* est attaché au pôle extérieur, et que la distance *cf* soit moins grande que *bc*, une partie du trait de feu sera dérivée, mais sans être accompagnée d'une portion de la flamme. On savait que cette dérivation peut se faire sur toute la longueur du conducteur *ad*, il était important de montrer qu'elle peut encore se faire sur le trajet de l'étincelle.

(1) *Notice sur l'appareil d'induction électrique de Ruhmkorff*, par le vicomte Th. du Moncel, 3e édit., p. 203.

II. — Séparation des deux parties dont se compose l'étincelle d'induction.

Les expériences précédentes m'avaient permis de constater que le trait de feu et la flamme peu lumineuse sont deux parties séparables d'un même tout.

Après avoir conclu des propriétés de chacune de ces parties que le trait de feu était très-probablement la décharge de tension, et la flamme lumineuse la décharge de quantité, dont j'avais été conduit à admettre l'existence dans l'étincelle d'induction, j'ai cherché à séparer ces deux décharges.

Elles devaient, comme toutes les décharges électriques, jouir de la propriété d'être dérivées par des conducteurs métalliques; dans ce cas, pour les séparer, il devait suffire de présenter à l'une d'elles un conducteur secondaire, et de laisser l'autre suivre le conducteur principal.

Je savais déjà, par l'expérience représentée *fig.* 12, que la décharge de tension et la flamme ne suivent pas nécessairement le même chemin. Le fil de platine *fmle* est traversé par la décharge de tension, tandis que la flamme se reproduit à chaque décharge entre les lignes *gh* et *ik*.

L'expérience suivante (*fig.* 15 et 17) représente ce qui se passe lorsque, l'étincelle étant soumise à une insufflation énergique dans l'intérieur d'un tube, on met deux points de la flamme en communication par un conducteur métallique *cid*. On voit aussitôt disparaître la portion de la flamme comprise entre ces deux points, et le pôle négatif de ce conducteur secondaire se trouve, comme celui du rhéophore négatif, entouré par la flamme.

La somme des distances *ac* et *bd* doit être plus grande que *ab*; sans cela, la décharge de tension passerait aussi par le

conducteur *cid* (1). Cette dernière expérience me conduisit immédiatement à la séparation que je voulais effectuer.

Les *fig.* 16, 18, représentent ce qui arrive lorsque, après avoir fait la distance *ac* plus grande que la distance *ab*, on répète l'expérience précédente en ayant soin de mettre le conducteur *cid* en communication directe avec le pôle de l'appareil d'induction. La flamme ne reparaît plus de *d* en *b*, la décharge de quantité est dérivée par le conducteur *cil*, et l'étincelle se trouve partagée.

L'appareil suivant permet d'obtenir une séparation beaucoup plus nette, en évitant la production des jets de feu indiqués en *a*, *e*, *b*.

La partie la plus importante est celle où se fait la dérivation de la décharge de tension. Elle se compose d'un tube de verre plat, dont l'extrémité supérieure a été effilée et recourbée comme le représente la *fig.* 19. On a soudé en *a* un fil de platine *ac* très-fin, ce fil suit dans l'intérieur du tube une direction parallèle à l'axe. Un second fil *bd*, soudé en *b*, vient se terminer un peu en arrière de l'extrémité du premier fil.

La distance *cd* et la dimension de l'orifice *ef* varient avec la puissance de l'appareil d'induction dont on fait usage.

La seconde partie se compose (*fig.* 20) de trois conducteurs ; l'un P est destiné à mettre le fil *ac*, en communication avec un des pôles de l'appareil d'induction ; l'expérience m'a démontré qu'il est nécessaire que ce soit avec le pôle négatif. Le courant primitif aboutit donc au fil *ac*. Un second conducteur Q communique avec le pôle positif. L'étincelle éclate alors de *c* en *h*, et si le courant d'air est

---

(1) Cette expérience permet de constater que la présence de la flamme n'est pas nécessaire pour qu'il se produise en *a* et *b* des jets de feu sinueux. Elle démontre en même temps que ces jets de feu ne font pas partie de la flamme. Je me suis assuré qu'ils présentent une grande analogie avec les aigrettes produites par l'écoulement de l'électricité statique.

énergique, on peut augmenter cette distance. On met alors le conducteur T en communication avec le fil *b*, *d*, et avec le pôle positif de l'appareil d'induction ou avec un point quelconque du conducteur Q. La décharge de tension est aussitôt dérivée. A partir de ce moment, le courant primitif se trouve divisé en un courant principal qui passe par la flamme de *c* en *h* et le conducteur Q, et en un courant dérivé passant par le trait de feu *cd* et par le conducteur T.

III. — Sur les propriétés de chacune des deux parties de l'étincelle d'induction.

En interposant des voltamètres dans le circuit P et dans chacun des circuits Q et T, il m'a été facile de m'assurer que le courant principal possède la même puissance chimique que le courant primitif, tandis que le courant dérivé par le conducteur T ne produit que des effets de tension.

J'ai fait usage de voltamètres à sulfate de cuivre, les électrodes étaient des fils de platine très-fins et recouverts d'une couche de cuivre (1).

Je me suis assuré après chaque expérience que le gain du fil négatif était égal à la perte du fil positif.

Soient A le voltamètre placé dans le circuit primitif;

B le voltamètre placé dans le circuit dérivant la tension;

C le voltamètre placé dans le circuit principal.

Le circuit primitif est terminé par le pôle négatif.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 37.

Première expérience. Durée, 2 heures.

	Gain du fil négatif.
	gr
Voltamètre A............	0,0085
B............	0,0000
C............	0,0085

Deuxième expérience. Durée, 3 heures.

	Gain du fil négatif.
	gr
Voltamètre A.............	0,012
B.............	0,000
C.............	0,012

Troisième expérience. Durée, 1h 30m.

	Gain du fil négatif.
	gr
Voltamètre A.............	0,007
B.............	0,000
C.............	0,007

Quatrième expérience. Durée, 1 heure.

	Gain du fil négatif.
	gr
Voltamètre A.............	0,006
B.............	0,000
C.............	0,006

Cinquième expérience. Durée, 1 heure.

	Gain du fil négatif.
	gr
Voltamètre A............	0,0055
B............	0,0000
C............	0,0055

En remplaçant le fil négatif du voltamètre B par un fil de platine, j'ai trouvé quelquefois ce dernier recouvert d'une légère couche de cuivre, dont le poids n'a jamais

atteint un demi-milligramme. On doit attribuer ce dépôt de métal à la dérivation accidentelle d'une très-faible partie du courant de quantité. Pour éviter cette dérivation, il est nécessaire de maintenir pendant toute la durée de l'expérience le courant d'air à une pression de 8 ou 10 centimètres de mercure. Il suffit que cette condition ne soit pas remplie pendant quelques instants pour que le circuit destiné à soustraire la décharge de tension dérive aussi une portion de la décharge de quantité.

Les expériences suivantes démontrent que la séparation est loin d'être aussi parfaite lorsque le circuit primitif est terminé par le pôle positif.

Première expérience. Durée, $2^h 30^m$.

	Poids du métal déposé.
	gr
Voltamètre A............	0,0115
B............	0,0025
C............	0,009

Deuxième expérience. Durée, 2 heures.

	Poids du métal déposé.
	gr
Voltamètre A............	0,009
B............	0,001
C............	0,008

Troisième expérience. Durée...

	Poids du métal déposé.
	gr
Voltamètre A............	0,009
B............	0,0005
C............	0,0085

On voit donc que la décharge qui passe par la flamme est une *décharge de quantité* ou d'électricité dynamique; si on interrompt le conducteur Q, on aperçoit en *on* (*fig.* 20) une lueur semblable à celle qui caractérise la flamme. Pour que cette lueur persiste, il faut amener les deux portions des conducteurs en *on* au contact (1) (*fig.* 18), on distingue alors très-bien la partie positive et la partie négative de la flamme.

Le passage du courant dérivé par le trait de feu n'est pas accompagné d'actions électrolytiques. Une interruption dans le conducteur T permet de constater que cette portion du circuit est traversée par de l'électricité de tension; les étincelles qu'on obtient en *lm* (*fig.* 20) sont en effet semblables à celles des machines à frottement. Ces décharges ne paraissent pas élever la température des corps qu'on y plonge; une feuille de papier est percée par elles, sans qu'il soit possible de constater des traces de combustion. Elles déterminent néanmoins la combinaison de mélanges détonants, et allument un bec de gaz ou une bougie récemment éteinte. Ces étincelles se terminent au pôle négatif comme au pôle positif, sans envelopper les rhéophores.

Pour constater l'action calorifique de la décharge de quantité, on peut profiter de la forme de l'étincelle dans les expériences représentées par les *fig.* 5, 6, 10, 11 et 12, pour plonger dans la flamme les corps combustibles. On les voit tous prendre feu; un fil de verre, un fil de platine très-fin entrent en fusion.

Pour démontrer que l'action calorifique et chimique de l'étincelle d'induction est due principalement à la décharge de quantité, il suffit, après avoir soumis différents

---

(1) Les deux portions du fil doivent se toucher légèrement : si le contact était parfait, la décharge passerait sans lumière; s'il y avait interruption, elle ne passerait pas du tout.

corps à l'action des étincelles provoquées dans le circuit T, d'interrompre le circuit Q (*fig.* 21). On voit alors la flamme, malgré l'insufflation, quitter l'électrode *h*Q pour le conducteur *db*. Elle reparaît alors dans tout le circuit T, et les étincelles qui en *lm* décomposaient à peine la vapeur d'eau, la décomposent comme les étincelles ordinaires. Un papier plongé dans ces étincelles ne s'enflammait pas; il prend feu au moment de la rupture du circuit Q.

IV. — Observations.

J'ai donné, dans ces recherches, la préférence aux voltamètres, après m'être assuré que les indications des galvanomètres sont insuffisantes. La seule chose qu'on puisse constater d'une manière constante, lorsqu'on fait usage d'un appareil aussi puissant que celui de M. Ruhmkorff, c'est la déviation de l'aiguille aimantée dans le circuit primitif AP et dans le circuit principal Q.

L'absence de déviation dans le circuit T peut être attribuée à l'isolement imparfait des fils du galvanomètre, et dans tous les cas l'aiguille aimantée du galvanomètre placé dans le circuit principal Q est seule à l'abri de l'influence des décharges de tension.

Pour obtenir une séparation complète des deux décharges, il n'est pas indifférent de mettre le conducteur AP (*fig.* 22), par lequel doit passer le courant primitif, en communication avec l'une ou l'autre des extrémités du fil induit de l'appareil Ruhmkorff, quelle que soit du reste la disposition adoptée dans la construction de la bobine.

Lorsque la surface d'un condensateur placé dans le circuit induit atteint une certaine dimension, la séparation devient impossible, non pas que la décharge de quantité cesse d'accompagner la décharge de tension (1), mais parce

(1) On peut s'en assurer en interposant un voltamètre entre l'excitateur et une des armatures.

que l'expansion produite arrête le courant d'air. Lorsque l'étincelle d'induction éclate dans la vapeur d'eau, la décharge de tension n'est plus éblouissante, elle prend une teinte rougeâtre. La flamme ou l'atmosphère lumineuse est beaucoup moins développée; son contour est parfaitement net; elle est cylindrique, tandis que dans l'air elle a, comme l'a observé M. Masson, une forme ellipsoïdale.

Lorsque l'étincelle éclate dans l'air, on peut distinguer dans la flamme deux parties. L'une joue le rôle de conducteur du courant de quantité; elle oppose une résistance très-considérable lorsqu'on cherche à la rompre, et sa rupture est accompagnée d'un bruit sec. L'autre ne paraît pas être le siége de phénomènes électriques, elle présente tous les caractères d'une véritable flamme : on peut facilement la disperser par un courant d'air; elle se comporte vis-à-vis d'un conducteur métallique faisant partie du circuit, comme une vapeur ou un gaz porté à l'ignition. La *fig.* 22 représente ce qui se passe lorsque, la décharge de tension étant dérivée, on déplace le conducteur Q, de manière que son extrémité *h* ne plonge plus dans le courant d'air : on voit la première partie changer de direction pour venir adhérer au conducteur métallique, tandis que la seconde est entraînée comme le serait la flamme d'une bougie.

CONCLUSIONS.

1. L'étincelle d'induction qui éclate entre les extrémités du fil induit de l'appareil Ruhmkorff, lorsqu'on interrompt le courant inducteur, jouit à la fois des propriétés de tension plus spécialement caractéristiques de l'état statique, et des propriétés de quantité plus spécialement caractéristiques de l'état dynamique.

2. On peut séparer cette étincelle en deux parties, l'une

ne possédant que les propriétés de tension (1), l'autre offrant tous les caractères qui distinguent l'état dynamique.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Emploi du perchlorure d'antimoine pour la préparation des composés chlorés; par M. A.-W. Hofmann (2).

On sait qu'un des procédés employés pour la préparation du perchlorure de carbone CCl^4 (3) consiste à soumettre le chloroforme à l'action du chlore sous l'influence des rayons solaires. Le même corps se forme, d'après M. Kolbe, lorsqu'on soumet le sulfure de carbone à l'action du chlore à la chaleur rouge. Mais pour préparer des quantités notables de perchlorure il n'y a point de procédé plus convenable que celui qui consiste à faire réagir sur le sulfure de carbone le perchlorure d'antimoine. Lorsqu'on mélange ces deux corps, une réaction violente se déclare au bout de quelques minutes; le liquide s'échauffe en se colorant en rouge brun, et laisse déposer, après le refroidissement, des cristaux de trichlorure d'antimoine mêlés de cristaux bien définis de soufre. Le liquide décanté des cristaux consiste principalement en perchlorure de carbone formé en vertu de la

---

(1) Les jets de feu *ef* (*fig.* 4) et *e* (*fig.* 15, 16, 17, 18) sont dus à des phénomènes secondaires dus à l'état statique; ils ne constituent pas une troisième partie de l'étincelle.

(2) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XIII, p. 62; avril 1860.

(3) C = 12. H = 1. O = 16.

réaction suivante :



$$CS^2 + 2SbCl^5 = CCl^4 + 2SbCl^3 + S^2.$$

Lorsqu'on exécute la préparation sur une centaine de grammes, il est nécessaire de placer le mélange dans un matras auquel on adapte un tube réfrigérant vertical. Sans cette précaution on perdrait une quantité notable du produit. On peut employer 1 partie de sulfure de carbone et 8 parties de perchlorure d'antimoine; mais on obtient un résultat plus avantageux en mélangeant le perchlorure avec un excès considérable de sulfure de carbone, et en faisant passer à travers le liquide un courant de chlore. De cette manière on peut transformer de grandes quantités de sulfure de carbone en perchlorure de carbone, en ne faisant intervenir qu'une quantité relativement peu considérable de perchlorure d'antimoine.

Pour purifier le produit de la réaction, on le soumet à la distillation et on fait bouillir le liquide qui a passé au-dessous de 100° avec une solution de potasse, qui enlève le perchlorure d'antimoine et le chlorure de soufre en même temps qu'un excès de sulfure de carbone. Le tétrachlorure de carbone, ainsi obtenu, bout à 77° et possède toutes les propriétés du produit préparé par d'autres méthodes.

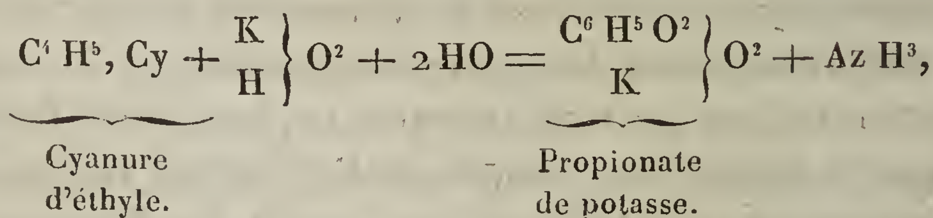
On peut employer avec avantage le perchlorure de carbone pour la préparation de la liqueur des Hollandais. Pour cela, on chauffe une certaine quantité de perchlorure d'antimoine dans une cornue à laquelle on adapte un tube réfrigérant dirigé en haut, et on fait passer dans le liquide à la fois un courant de chlore et un courant de gaz oléfiant. Dans une atmosphère de vapeurs de perchlorure la combinaison de ces deux gaz s'effectue avec la plus grande facilité. Dès que la cornue est remplie de liqueur des Hollandais, on distille et on recueille à part ce qui passe au-dessous de 100°. Une autre rectification fournit le produit à l'état de pureté.

Préparation du di-iodure de méthylène; par M. A.-W. Hofmann (1).

On sait que M. Boutlerow a obtenu le di-iodure de méthylène CH^2I^2 par l'action de l'éthylate de potasse sur l'iodoforme. Un procédé plus avantageux pour la préparation de ce corps intéressant consiste à chauffer de l'iodoforme dans des tubes fermés à 150°. L'iodoforme se trouve converti en une masse foncée. Lorsqu'on soumet celle-ci à la distillation avec de l'eau, il passe un liquide oléagineux doué d'une odeur aromatique. On le décolore par la potasse, on le sèche sur le chlorure de calcium et on le distille dans le vide. Ce produit constitue le di-iodure de méthylène. Il bout à 180°, mais en se décomposant en grande partie. Vers 0° il se prend en une masse cristalline.

Sur le cyanure d'éthylène et l'acide succinique; par M. Maxwell Simpson (2).

L'acide succinique se trouve vis-à-vis du glycol ou alcool diatomique dans la même relation que l'acide propionique vis-à-vis de l'alcool ordinaire. L'acide propionique pouvant être formé par l'action de la potasse sur le cyanure d'éthyle, on pouvait se demander si, par l'action de la potasse sur le cyanure d'éthylène, de l'acide succinique ou un isomère de l'acide succinique prendrait naissance.



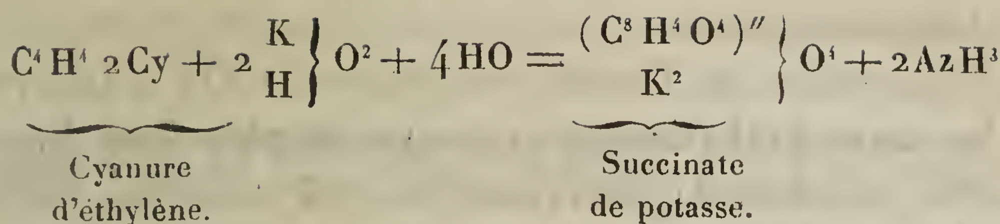
$$\underbrace{C^4H^5, Cy}_{\text{Cyanure d'éthyle.}} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5O^2 \\ K \end{matrix}\right\}}_{\text{Propionate de potasse.}} O^2 + Az\,H^3,$$

---

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XIII, p. 65; avril 1860.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, t. X, p. 574; août 1860.

et



$$\underbrace{C^4H^4\,2Cy}_{\text{Cyanure d'éthylène.}} + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 + 4HO = \underbrace{\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\K^2\end{matrix}}_{\text{Succinate de potasse.}}\left.\vphantom{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}}\right\}O^4 + 2AzH^3$$

La réaction indiquée par la dernière équation a été réalisée en effet par l'expérience.

Préparation du cyanure d'éthylène. — On obtient ce corps en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le cyanure de potassium.

Un mélange de 2 équivalents de cyanure de potassium et de 1 équivalent de bromure d'éthylène a été introduit dans un grand ballon avec une quantité notable d'alcool d'une densité de 0,840, et soumis à la température du bain-marie. Un réfrigérant de Liebig se trouvait en communication avec le ballon, et était placé de telle sorte, que l'alcool contenu pût refluer dans le ballon. Aussitôt que tout le cyanure de potassium a été converti en bromure, on a décanté la liqueur alcoolique et on l'a soumise à la distillation. Un résidu demi-fluide a été obtenu ainsi et a été filtré à 100°. La liqueur filtrée ayant été traitée par une solution saturée de chlorure de calcium, une huile rougeâtre s'est séparée. Ce produit a été lavé à l'éther et exposé pendant quelque temps à une température de 140°, pour chasser le bromure d'éthylène qu'il pouvait renfermer. Ce corps constitue le cyanure d'éthylène. Mais jusqu'ici il n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté. A la température ordinaire, le cyanure d'éthylène constitue une masse demi-solide cristalline, d'une couleur brune. Il fond au-dessous de 50°. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et difficilement soluble dans l'éther. On ne peut point le distiller. Néanmoins il supporte une température assez élevée sans se décomposer notablement. Chauffé avec une dissolution alcoolique de potasse, il dégage de l'ammoniaque. Traité par

l'acide nitrique, il forme un corps qui se dépose de l'alcool en longues aiguilles.

Préparation de l'acide succinique. — On a fait réagir le bromure d'éthylène et le cyanure de potassium l'un sur l'autre, et aussitôt que la réaction a été complète, l'alcool a été décanté du bromure de potassium, et quelques fragments de potasse solide ont été ajoutés; le tout a été chauffé ensuite pendant plusieurs jours au bain-marie. Des torrents d'ammoniaque se sont dégagés. Aussitôt que le dégagement de ce gaz a cessé, on a distillé l'alcool, et on a traité le résidu avec un excès considérable d'acide chlorhydrique. Le tout a été évaporé doucement aussi longtemps que des vapeurs acides se sont dégagées, et le résidu a été épuisé par l'alcool absolu. La liqueur alcoolique filtrée a été évaporée à siccité. La masse sèche ainsi obtenue a été traitée à plusieurs reprises par l'alcool absolu comme on vient de l'indiquer. Le produit sec de ces divers traitements a été ensuite dissous dans l'eau, et la solution a été additionnée par quelques gouttes de nitrate d'argent qui a déterminé un léger précipité de chlorure d'argent. Ce précipité a été séparé par filtration, et la liqueur filtrée a été exactement neutralisée par l'ammoniaque. L'addition d'un excès de nitrate d'argent a ensuite occasionné la formation d'un précipité abondant, très-soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. Ce sel a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la composition du succinate d'argent. L'acide lui-même possédait toutes les propriétés de l'acide succinique. Il était capable de se sublimer par l'action de la chaleur. Il était soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et sa solution neutralisée a donné un précipité rouge-brun avec le perchlorure de fer.

On voit par ce qui précède qu'on peut préparer l'acide succinique avec le glycol, de la même manière qu'on peut obtenir l'acide propionique avec l'alcool ordinaire : car le bromure d'éthylène, le point de départ de la préparation de l'acide succinique, peut être dérivé du glycol.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur la détermination de la direction des vibrations lumineuses par la polarisation de la lumière diffractée; par M. Lorenz (1).

Nous avons exposé dans un précédent cahier de ces *Annales* (2) les vues théoriques et les expériences de M. Stokes sur la polarisation par diffraction et sur l'application qu'on en peut faire à la détermination de la direction des vibrations de la lumière polarisée. Nous avons également fait connaître les expériences de M. Holtzmann, contradictoires à celles de M. Stokes, et la tentative qu'a faite M. Eisenlohr pour expliquer cette contradiction par l'influence des vibrations longitudinales. Un physicien danois, M. Lorenz, vient de proposer une nouvelle solution de ces difficultés que nous croyons également utile de faire connaître.

M. Lorenz rejette entièrement l'hypothèse des vibrations longitudinales admise par M. Eisenlohr, mais il admet que lorsqu'une onde lumineuse tombe sur une ouverture étroite, il y a de la lumière diffractée aussi bien en arrière qu'en avant de l'ouverture, et qu'il existe une diffraction en quelque sorte réfléchie en outre de la diffraction réfractée qui est la seule qu'on étudie en général (3). A l'aide de

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXI, p. 315; octobre 1860.

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 491 et suiv.

(3) M. Cauchy a déjà considéré la diffraction réfléchie dans une série de Mémoires insérés en totalité ou par extrait aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XV.

cette hypothèse et d'équations de condition identiques aux équations déduites du *principe de continuité* sur lesquelles M. Cauchy a fondé sa théorie de la réflexion et de la réfraction de la lumière polarisée (1), il parvient à retrouver la formule de M. Stokes,

$$\tang \beta = \tang \alpha \cos \theta,$$

dans laquelle α représente l'angle des vibrations incidentes rectilignes avec la normale au plan qui contient le rayon incident et le rayon diffracté, β l'angle des vibrations diffractées avec la même droite, et θ l'angle de diffraction. Il suit de là que si les vibrations sont perpendiculaires au plan de polarisation, la diffraction par un système de fentes verticales doit rapprocher le plan de polarisation du plan horizontal, et que le contraire doit avoir lieu si les vibrations et le plan de polarisation sont parallèles.

La formule de M. Stokes étant ainsi de nouveau démontrée, c'est à l'expérience que M. Lorenz a dû s'adresser pour prononcer entre les résultats de M. Stokes et ceux de M. Holtzmann. L'arrangement de ses appareils n'a rien offert de bien particulier. La lumière solaire, réfléchie par un héliostat, était reçue d'abord sur une grande lentille qui la concentrait en son foyer, puis sur une lentille plus petite qui la transformait en un faisceau sensiblement parallèle; elle se polarisait en traversant un prisme de Nicol et arrivait enfin sur le réseau placé à environ 7 mètres de distance. Le réseau occupait le centre d'un cercle horizontal, sur lequel pouvait se déplacer une lunette munie d'un prisme de Rochon au-devant de son objectif. Le prisme de Nicol recevait à l'ordinaire une position telle, que le

(1) D'après ce principe non-seulement les déplacements des molécules d'éther doivent être identiques à une distance infiniment petite de part et d'autre de la surface de séparation de deux milieux, mais les dérivées de ces déplacements prises par rapport à la normale à la surface de séparation doivent satisfaire à la même condition.

plan de polarisation de la lumière émergente fût incliné de 45° sur la verticale. La lunette étant amenée sur le prolongement des rayons incidents, on faisait tourner le prisme de Rochon jusqu'à ce qu'on aperçût deux points lumineux d'égale intensité. On ajustait alors le fil vertical de la lunette de manière à passer par les milieux de ces deux images et le fil horizontal de manière à passer par le milieu de leur distance; on déplaçait la lunette d'un angle θ et on tournait le prisme de Rochon jusqu'à ce que les deux images, de la lumière diffractée fussent égales. Revenant alors à la première position, l'égalité des images se trouvait détruite; on la rétablissait par une rotation du prisme de Nicol, et la mesure de cette rotation donnait évidemment le sens et la grandeur de la rotation du plan de polarisation produite par la diffraction.

Les premières expériences ont manifesté une cause d'erreur assez grave. Il est rare que la partie supérieure du réseau donne une image diffractée de même intensité que l'image donnée par la partie inférieure, et il résulte de là une inégalité sensible entre les deux images vues à travers le prisme de Rochon. On reconnaît qu'il en est ainsi en recommençant l'expérience après avoir renversé le réseau. Les résultats correspondants à ces deux positions du réseau diffèrent souvent d'une manière sensible, et il convient d'en prendre la moyenne. M. Lorenz croit pouvoir attribuer à M. Holtzmann quelques erreurs de ce genre et s'explique ainsi les résultats obtenus par cet expérimentateur.

Les premières expériences ont été faites avec un réseau obtenu en traçant 36,6 traits parallèles par millimètre sur une feuille d'or adhérente à une plaque de verre. Elles n'ont pas donné de résultat satisfaisant, la lumière réfléchie par les bords métalliques des fentes excédant de beaucoup en intensité la lumière proprement diffractée. Cette lumière réfléchie était d'ailleurs polarisée elliptiquement.

Les réseaux de noir de fumée ont diffracté de la lumière complétement polarisée, conformément à la théorie, et ont généralement donné des résultats assez concordants. M. Lorenz les préparait en déposant de la fumée de camphre sur une plaque de verre poli, fixant le dépôt à l'aide de quelques gouttes de térébenthine et traçant ensuite des traits parallèles avec la machine à diviser. La plaque de verre étant normale à la lumière incidente et la face noircie étant tournée du côté de l'observateur, il ne s'est produit qu'une très-petite rotation du plan de polarisation. Pour $\theta = 65^\circ$, cette rotation a été de $1^\circ 52'$ en moyenne dans le sens conforme à l'hypothèse des vibrations normales au plan de polarisation; pour de plus grandes valeurs de θ elle a été en décroissant graduellement. Lorsqu'au contraire on a tourné la face noircie du côté de la lumière incidente, la rotation du plan de polarisation s'est trouvée singulièrement augmentée, en continuant de se faire dans le même sens. Pour $\theta = 65^\circ$ la valeur moyenne de la rotation a été de $12^\circ 30'$.

M. Lorenz croit qu'on peut se rendre compte des phénomènes par des considérations analogues à celles que M. Stokes a développées dans l'interprétation de ses propres expériences. Il pense que dans les deux positions de la plaque de verre où est tracé le réseau, *la diffraction précède la réfraction*, et qu'en conséquence, en ayant égard à la condition $\alpha = 45^\circ$, on doit avoir pour la première position

$$\operatorname{tang} \beta_1 = \frac{\cos \theta'}{\cos (\theta - \theta')},$$

et pour la seconde position

$$\operatorname{tang} \beta_2 = \frac{\cos \theta}{\cos^2 (\theta - \theta')}, \tag{1}$$

θ' désignant l'angle de réfraction dans le verre correspondant à l'incidence θ.

En appliquant ces deux formules calculées au moyen de l'indice de réfraction du verre directement déterminé par la mesure de l'angle de polarisation, on trouve pour les valeurs de la rotation correspondantes aux deux positions indiquées :

$$\rho_1 = 45^\circ - \beta_1 = 2^\circ 11'$$

et

$$\rho_2 = 45^\circ - \beta_2 = 16^\circ 2' 30''.$$

La différence entre les nombres calculés et les nombres observés paraît à M. Lorenz assez naturelle, l'hypothèse précédente ne pouvant être qu'une représentation approchée de la façon dont les choses se passent réellement.

Pour simplifier les conditions de l'expérience, M. Lorenz a cherché à supprimer la réfraction qui accompagne la diffraction et dont l'effet est si difficile à calculer rigoureusement. A cet effet, le réseau étant recouvert de baume du Canada fondu, on a appliqué sur sa surface une seconde plaque de verre semblable à la première. Le réseau se trouvait ainsi en quelque sorte à l'intérieur d'un milieu homogène au point de vue optique. On le plaçait de manière qu'il fût également incliné sur les rayons incidents et sur les rayons diffractés dont on étudiait la polarisation. Il est clair que dans ce cas l'angle θ était double de l'angle d'incidence aux deux surfaces du verre, et qu'en appelant θ_1 l'angle déterminé par l'équation

$$\sin \frac{\theta}{2} = n \sin \frac{\theta_1}{2},$$

la formule convenable aux expériences était

$$\operatorname{tang} \beta = \operatorname{tang}(45^\circ - \rho) = \frac{\cos \theta_1}{\cos^2 \frac{1}{2}(\theta - \theta_1)}.$$

Le tableau suivant contient une comparaison de cette

formule avec l'observation :

		40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Valeurs de θ		40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Valeurs de ρ	observées..	2°24'	3°00'	4°54'	6°36'	7°42'	9°6'	12°3
	calculées..	2.30	3.54	5.37	7.37	9.53	12.22	15.0

L'accord n'est pas entièrement satisfaisant, mais la tendance du plan de polarisation à se rapprocher de la direction horizontale étant indubitable, M. Lorenz se croit en droit de considérer ses expériences comme favorables à l'hypothèse des vibrations perpendiculaires au plan de polarisation.

RECHERCHES

Sur la matière sucrée contenue dans les fruits acides; son origine, sa nature et ses transformations;

Par M. H. BUIGNET,
Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

Parmi les matériaux qui composent la partie soluble des fruits acides, et qui se retrouvent en dissolution dans leur suc exprimé, le sucre occupe incontestablement le premier rang. Il est si abondant dans la pulpe et dans le parenchyme de consistance variable qui en forme le tissu, qu'en ne tenant pas compte de l'eau dont la proportion est souvent considérable, il forme à lui seul et en moyenne plus de la moitié du poids des matériaux solides qui s'y trouvent contenus.

On doit s'étonner, d'après cela, qu'aucune étude n'ait été entreprise pour fixer les idées de la science sur la véritable nature de cette matière sucrée. Dans l'origine, et en ayant simplement égard à la saveur des fruits, on considérait leur sucre comme analogue et même identique à celui qu'on extrait de la canne et de la betterave, et l'on ne mettait pas en doute qu'ils pussent se prêter à la même exploitation, si la culture de la canne à sucre venait à perdre de ses avantages ou à diminuer par une cause quelconque.

Bientôt on reconnut que, si ce sucre avait la même saveur que le sucre de canne et s'il pouvait comme lui éprouver la fermentation alcoolique dans les mêmes circonstances, il était loin cependant d'en présenter les caractères extérieurs et surtout la forme cristalline. Une portion de ce sucre pouvait encore cristalliser, mais sous forme mame-

lonnée seulement ; quant à l'autre, elle se maintenait constamment liquide ou amorphe, elle était absolument incristallisable. De là cette définition de deux sucres nouveaux, entièrement différents du sucre de canne : l'un, le sucre de fruit ou de raisin, car c'est dans le raisin que le fait avait été d'abord constaté ; l'autre, le sucre liquide ou incristallisable.

Lorsque, plus tard, on parvint à changer l'amidon en sucre par la simple action de l'acide sulfurique ou de l'orge germé, on chercha quelle analogie ce sucre artificiel pouvait présenter avec les espèces précédentes, et on fut amené à confondre sous la même dénomination de *glucose*, non-seulement le sucre d'amidon et le sucre de fruit ou de raisin dont nous venons de parler, mais encore une autre espèce de sucre qui s'était révélée dans une maladie particulière désignée sous le nom de *diabète*, et qui présentait, en effet, tous les caractères des deux autres espèces.

Ainsi les sucres alors connus se rattachaient à deux types principaux doués de propriétés caractéristiques et spéciales : 1° le *sucre de canne*, se présentant ou pouvant s'obtenir sous forme de cristaux transparents, d'un volume et d'une régularité remarquables ; 2° le *glucose*, ne formant que difficilement des cristaux déterminables, et présentant d'ailleurs une saveur beaucoup moins franche que celle du sucre ordinaire. Chacun de ces deux types pouvait ensuite se modifier dans des circonstances particulières et devenir incristallisable.

Aujourd'hui les mêmes divisions subsistent encore ; mais, en considérant le sucre de canne et le glucose comme deux genres distincts, on est forcé de reconnaître que chacun d'eux se subdivise en une multitude d'espèces, dont les différences peuvent être elles-mêmes facilement appréciées. La physique, en effet, en fournissant au chimiste de nouveaux moyens d'investigation, lui a permis de saisir avec certitude des caractères distinctifs que l'analyse ordinaire

ne lui avait pas signalés. Pour ne parler que du genre *glucose* dont toutes les espèces se ressemblent complétement au point de vue chimique, on a pu les distinguer par la simple observation de leur pouvoir rotatoire, c'est-à-dire par la déviation très-différente qu'ils impriment au plan de polarisation de la lumière. C'est ainsi qu'on reconnaît aujourd'hui et qu'on distingue très-nettement un glucose dextrogyre, déviant le plan de polarisation vers la droite, et un glucose lévogyre, déviant le plan de polarisation vers la gauche. C'est à la première espèce que se rattachent le glucose de fécule, le glucose de miel, le glucose hépatique, le glucose diabétique, etc.... Autour de la seconde, au contraire, viennent se grouper le sucre qu'on obtient par l'inversion du sucre de canne et qu'on a appelé pour cette raison glucose *interverti*, et le sucre incristallisable que M. Dubrunfaut est parvenu à séparer du précédent par un procédé particulier, et auquel on donne assez improprement le nom de sucre *de fruits* ou de glucose *de fruits*, parce qu'on suppose que c'est lui qui existe dans le suc des fruits acides.

Dans ce Mémoire, je me suis attaché à déterminer aussi exactement que possible la nature de la matière sucrée contenue dans la plupart des fruits acides, tels que le raisin, la groseille, la cerise, la fraise, la framboise, la prune, la poire, l'abricot, la pêche, la figue, etc.... Mon but n'a pas été seulement de donner satisfaction à une curiosité scientifique, d'ailleurs bien légitime, mais de jeter quelque lumière sur l'origine de ce sucre, et de mettre en relief les influences qui président à ses transformations.

Avant de rendre compte des expériences que j'ai faites et des résultats que j'ai obtenus, je crois devoir exposer ici le plan que j'ai suivi dans mes recherches.

I. Dans la première partie de mon travail, je me suis occupé de déterminer la nature et la proportion des sucres rapportés à 100 grammes de chaque fruit pris dans son état

de maturité. J'ai eu recours dans cette étude : 1° à la fermentation, qui m'a donné le sucre total fermentescible; 2° à la liqueur de Fehling, qui, employée avant et après l'inversion, m'a donné la proportion relative des deux sucres réducteur et non réducteur; 3° à l'observation optique, qui, pratiquée dans des conditions convenables, sur des jus concentrés et parfaitement incolores, m'a donné des indications très-précieuses sur le genre et l'espèce auxquels il convenait de rapporter les sucres de la précédente détermination.

II. Ayant ainsi déterminé la nature et la proportion des sucres, j'ai cherché, dans une seconde partie de mon travail, le moyen le plus simple et le plus exact de les obtenir à l'état d'isolement. Cette séparation avait pour moi un intérêt spécial, en ce qu'elle devait fournir la preuve matérielle des précédentes déterminations. Aussi ai-je mis en œuvre, pour l'obtenir, non-seulement les procédés qui ont été successivement proposés pour des cas analogues, mais d'autres encore que j'ai imaginés pour le même objet, et qui m'ont paru propres à me conduire plus sûrement à mon but. Les résultats que j'ai obtenus dans les cas examinés me paraissent importants par la présomption qu'ils permettent d'établir en faveur des autres.

III. La troisième partie est consacrée aux recherches sur l'origine de la matière sucrée, et sur l'influence qu'elle subit de la part des matériaux qui l'accompagnent dans le fruit. Cette étude exige, il est vrai, des observations très-nombreuses sur la nature des divers principes, et surtout sur leur progression comparée ou leur décroissement pendant la maturité; mais elle offre, comme compensation, un des problèmes les plus séduisants que le chimiste puisse rencontrer dans l'étude de la physiologie végétale.

§ I. — Nature et proportion des sucres.

Pour établir une donnée générale sur la nature du sucre dans les fruits, il m'a semblé qu'elle devait être vérifiée dans le plus grand nombre de cas possibles ; c'est pour cette raison que j'ai fait porter mes expériences sur des fruits de constitution botanique très-diverse, tels que les *raisins*, les *groseilles*, les *fraises*, les *framboises*, les *oranges*, les *citrons*, les *prunes*, les *pommes*, les *poires*, les *abricots*, les *pêches*, les *ananas*, les *figues*. Je n'ai pas besoin d'ajouter que tous ces fruits ont été pris dans des conditions de maturité convenables.

Tous les sucres possèdent, d'après leur définition même, la propriété de fermenter au contact de la levûre de bière et de l'eau. Mais, par cela même que cette propriété leur est commune, elle ne peut servir à les différencier entre eux. Laissant de côté quelques espèces très-rares qu'on n'a rencontrées jusqu'ici que dans des cas spéciaux, je me bornerai à rappeler en quelques mots les caractères principaux des quatre espèces les plus communes, je veux parler du *sucre de canne*, du *sucre de raisin dextrogyre*, du *sucre de fruit lévogyre* et du *sucre interverti*.

Sucre de canne. — Ce suere ne réduit pas directement la liqueur de Fehling à l'ébullition ; mais si on le traite par un acide à $+ 100°$, il se change en sucre interverti et acquiert alors la propriété de réduire ce réactif. Il dévie à droite le plan de polarisation. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage et à la formule $C^{12} H^{11} O^{11}$, est égal à $+ 73°,8$. Après avoir été traité par les acides, le sucre de canne devient lévogyre. Son pouvoir est exprimé par $- 26°$ à la température de $+ 15°$.

Sucre de raisin dextrogyre. — Ce sucre réduit le tartrate cupropotassique proportionnellement à son poids. Lorsqu'on le traite à 100° par les aeides convenablement

étendus, son action sur ce réactif ne change point. Il dévie à droite le plan de polarisation. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage et à la formule $C^{12} H^{12} O^{12}$, est égal à + 53°. Il ne change point sous l'influence des acides étendus, et varie peu avec la température.

Sucre de fruit lévogyre. — Ce sucre réduit la liqueur de Fehling proportionnellement à son poids et de la même quantité que le sucre de raisin dextrogyre. Les acides étendus ne paraissent pas le modifier à + 100°. Il dévie à gauche le plan de polarisation. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage et à la formule $C^{12} H^{12} O^{12}$, est égal à — 106° à la température de + 15°. Ce pouvoir diminue de 0,75 environ pour chaque degré d'élévation de température au-dessus de + 15°, et augmente de la même quantité pour chaque degré d'abaissement au-dessous de + 15°.

Sucre interverti. — On désigne sous ce nom le sucre qu'on obtient lorsqu'on traite le sucre de canne par les acides. D'après les expériences de M. Dubrunfaut, ce ne serait pas une espèce définie, mais un mélange des deux sucres précédents à équivalents égaux. Il réduit la liqueur de Fehling proportionnellement à son poids, et de la même quantité que les deux sucres précédents sous le même poids. Les acides étendus ne le modifient pas à + 100°. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage et à la formule



$$C^{12} H^{12} O^{12},$$

est égal à — 26° à la température de + 15°. Il diminue de 0,37 pour chaque degré thermométrique au-dessus de + 15°, et augmente de la même quantité pour chaque degré au-dessous.

Voici maintenant comment j'ai procédé dans mes recherches : 1° J'ai déterminé la matière sucrée totale par fermentation; j'ai obtenu ainsi le dosage de toutes les espèces; 2° j'ai déterminé la proportion des sucres qui réduisent

immédiatement la liqueur de Fehling, ce qui comprend le sucre de raisin dextrogyre, le sucre de fruit lévogyre, et, par conséquent, le sucre interverti ; 3° j'ai déterminé la proportion des sucres qui réduisent la liqueur de Fehling après que le jus primitif a subi l'action des acides, ce qui comprend les sucres précédents auxquels s'ajoute le sucre de canne modifié ; 4° enfin, j'ai déterminé le pouvoir rotatoire des jus concentrés et décolorés, ce qui a complété les données de l'analyse.

1° *Sucres fermentescibles.*

Le dosage des sucres par la fermentation s'établit avec facilité, mais non pas avec une grande précision. Aussi ne m'en suis-je servi que comme moyen de contrôle pour m'assurer que la portion de matière sucrée qui, dans certains cas, ne réduisait la liqueur de Fehling qu'après avoir subi l'action des acides, était bien réellement un sucre fermentescible. Le mode opératoire que j'ai suivi est le même que celui que j'ai indiqué dans un précédent travail sur l'examen chimique de la fraise.

Il consiste à prendre 2 grammes de pulpe écrasée, à la diviser parfaitement dans 2 ou 3 centimètres cubes d'eau, à y mêler une petite quantité de levûre de bière et à introduire le tout dans un petit tube gradué rempli de mercure et renversé sur ce métal. On maintient l'appareil dans un espace chauffé à + 25° ou + 30° pendant quarante-huit heures, au bout desquelles on mesure avec soin le gaz dégagé en tenant compte de celui qui demeure en dissolution dans le liquide après la fermentation.

Comme on a observé qu'à la température de + 10° et à la pression 760 millimètres 1 centimètre cube d'acide carbonique dégagé correspond sensiblement à $0^{gr},004$ de sucre $C^{12} H^{12} O^{12}$, il suffit de ramener à ces conditions le volume de gaz indiqué par l'expérience pour avoir très-facilement

la proportion de sucre contenu dans 2 grammes de pulpe de fruits. Cette proportion est évidemment donnée par la formule

$$n \times 0^{gr},004,$$

n exprimant le nombre de centimètres cubes et de fractions de centimètre cube fourni par le volume corrigé.

J'ai dit que les résultats obtenus par ce procédé n'avaient pas une grande précision. On sait, en effet, que le sucre ne se change pas complétement en alcool et en acide carbonique, mais qu'il y a quelques centièmes de cette substance qui se métamorphosent en produits secondaires, ainsi que l'ont prouvé les recherches de M. Pasteur. D'un autre côté, il règne une certaine incertitude dans la détermination du gaz qui demeure en dissolution dans le liquide, et, dans certains cas, surtout quand la pulpe est très-pauvre en sucre, le volume occupé par ce liquide forme une fraction assez notable de celui qui est occupé par le fluide élastique lui-même. Enfin, il est assez difficile de pratiquer l'opération sans la moindre perte, et il est à remarquer que chaque goutte de liquide perdu correspond à un centième environ du sucre total qui s'y trouve contenu.

Par ces diverses raisons, je ne ferai pas concourir les résultats obtenus par fermentation au calcul précis de la proportion de sucre contenu dans les fruits. Je ne me servirai de ces résultats que pour apprécier plus sûrement l'action exercée par l'acide sulfurique sur le jus de certains d'entre eux, et pour m'assurer que, dans ce cas, la substance qui acquiert la propriété de réduire la liqueur de Fehling est réellement un sucre fermentescible.

2° *Sucres réduisant la liqueur de Fehling avant l'action des acides.*

Ces sucres se rattachent au type glucose; ils comprennent, parmi les espèces que nous avons à considérer, le sucre de raisin dextrogyre, le sucre de fruits lévogyre et le

sucre interverti. Comme ces trois sucres ont le même équivalent $C^{12}H^{12}O^{12}$, et que, sous le même poids, ils réduisent la même quantité de liqueur de Fehling, leur dosage collectif devient très-facile, car il se réduit à déterminer la proportion de tartrate cupropotassique que réduit un volume connu du jus examiné.

On titre d'abord la liqueur de Fehling à l'aide du sucre de canne bien pur, interverti par un centième d'acide sulfurique. Celle que j'ai employée était tellement faite, que 10 centimètres cubes correspondaient exactement à $0^{gr},048$ de sucre réducteur $C^{12}H^{12}O^{12}$.

On prépare ensuite le jus de fruit en ayant soin de lui donner le degré de dilution convenable. Celui qui se prête le mieux aux essais de ce genre est celui qui correspond à 100 grammes de pulpe de fruit pour 1 litre de liqueur. On pèse donc 100 grammes de pulpe que l'on délaye avec soin dans une certaine quantité d'eau distillée. On passe à travers un linge fin; on exprime avec précaution et on lave le résidu avec de nouvelles quantités d'eau jusqu'à épuisement. On ajoute enfin aux liqueurs réunies la quantité d'eau nécessaire pour compléter 1 litre de solution filtrée.

Ayant ainsi préparé les deux liqueurs, on procède à l'opération du dosage. On introduit dans un petit ballon 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling que l'on étend de 4 à 5 volumes d'eau. On porte le liquide à l'ébullition, et on y fait tomber goutte à goutte la solution sucrée jusqu'à ce que la décoloration soit complète, ou du moins jusqu'à ce qu'il ne reste plus la moindre trace de bleu. L'important, pour apprécier ce terme avec certitude, est de se placer dans des conditions exactement semblables à celles qui ont servi à déterminer le titre de la liqueur de Fehling. La burette qui renferme la solution sucrée étant graduée en dixièmes de centimètre cube, il suffit de lire le nombre de divisions employées pour connaître la solution

du problème. En effet, ce nombre n de divisions est celui qui renferme $0^{gr},048$ de sucre réducteur, et comme 100 grammes de pulpe de fruit correspondent à 1000 centimètres cubes ou 10,000 divisions de la burette, il est évident que la proportion de sucre réducteur en centièmes est donnée par la formule

$$x = \frac{0,048 \times 10,000}{n}.$$

Cette méthode est d'une exécution simple et facile. Dans quelques cas, il est vrai, la couleur propre à la solution sucrée est venue compliquer un peu le phénomène de réduction, et empêcher d'en saisir aussi nettement le véritable terme. Mais, en raison de l'extension des jus, cette couleur a toujours été assez faible pour que l'incertitude provenant de cette cause ne s'étendît pas au delà de deux divisions de la burette, correspondant en moyenne à un centième environ du sucre total existant dans la solution.

Je dois cependant faire remarquer que l'action sur la liqueur de Fehling n'est véritablement nette et concluante, qu'autant que le fruit qui a servi à préparer la solution est à l'état de maturité complète. S'il en était autrement, l'alcali contenu dans la liqueur développerait une coloration brune, d'autant plus prononcée que le fruit serait plus vert, et il ne serait plus possible de saisir avec certitude le terme de la décoloration du sel de cuivre.

La méthode précédente permet d'apprécier avec exactitude la proportion des sucres réducteurs, pourvu cependant qu'on soit bien assuré que la solution sur laquelle on opère ne renferme aucune autre substance capable d'agir sur la liqueur de Fehling. C'est une précaution que j'ai prise dans toutes mes opérations de dosage. J'ai toujours eu soin de faire fermenter une portion de la solution sucrée, et de m'assurer qu'après la fermentation complète elle n'exer-

çait plus d'action réductrice appréciable sur la solution de cuivre.

Voici maintenant le tableau des résultats obtenus pour 100 grammes des fruits ci-après désignés :

	Proportion de sucre réducteur.
Raisin venu en serre	17,26
Raisin conservé	16,50
Pommes de reinette grise, conservées	12,63
Figues violettes du Midi	11,55
Cerises anglaises	10,00
Raisin nouveau, venu de Fontainebleau	9,42
Pommes de reinette grise, nouvelles	8,72
Poires de Saint-Germain, conservées	8,42
Bigarreaux	8,25
Poires nouvelles (Madeleine)	7,16
Groseilles blanches	6,40
Fraises (Princesse Royale)	5,86
Pommes de calville, conservées	5,82
Pommes de reinette d'Angleterre	5,45
Framboises nouvelles	5,22
Fraises (Collina d'Ehrhardt)	4,98
Oranges	4,36
Prunes de reine-Claude	4,33
Prunes de mirabelle	3,43
Abricots	2,74
Ananas (Montserrat)	1,98
Raisin vert	1,60
Pêches	1,07
Citrons	1,06

Quoique ces résultats puissent être acceptés comme exacts, en raison du soin que j'ai mis à les déterminer, on ne doit pas considérer comme fixe et invariable la proportion de sucre réducteur qu'ils expriment. Il est évident que la proportion de ce sucre réducteur doit varier dans un même fruit suivant une foule de circonstances, et surtout suivant les

conditions dans lesquelles s'est accomplie sa maturité. Il suffit que la proportion d'eau varie dans un fruit, pour que la proportion de sucre varie dans un rapport inverse. Je n'attache donc pas aux résultats précédents plus d'importance qu'ils n'en méritent, et je ne les expose que comme point de comparaison avec ceux qui vont suivre. Je montrerai, en effet, que si le dosage des sucres réducteurs ne signifie rien quand on le considère à l'état isolé, il acquiert une signification positive quand on le compare à celui de la matière sucrée totale, et, par déduction, à celui des sucres non réducteurs qui peuvent exister simultanément dans un même fruit.

3° *Sucres ne réduisant la liqueur de Fehling qu'après l'action des acides.*

Les sucres qui ne réduisent la liqueur de Fehling qu'après l'action des acides, appartiennent au premier genre, et forment aujourd'hui un certain nombre d'espèces, telles que le *sucre de canne* proprement dit, le *mélitose*, le *mélézitose*, le *tréhalose*, le *mycose*. Aucun de ces sucres ne réduit la liqueur de Fehling à l'ébullition, mais tous la réduisent après l'action des acides, parce qu'ils se trouvent alors convertis en de nouveaux sucres appartenant au genre Glucose. Il semble donc qu'on n'ait pas à s'occuper de leur détermination dans des sucs qui sont toujours acides; et cependant l'observation montre que, malgré l'acidité des fruits, une portion souvent très-considérable de leur matière sucrée se trouve à l'état de sucre non réducteur.

J'ai pu m'en convaincre, tout d'abord, en comparant les nombres qui expriment le sucre total dosé par la fermentation, avec ceux qui expriment les sucres réducteurs, dosés par la liqueur de Fehling. J'ai trouvé que dans un même fruit, dans l'abricot par exemple, la proportion de sucre total pouvait s'élever jusqu'à 9 pour 100, lorsque celle des

sucres réducteurs n'atteignait même pas 3 pour 100. Il y a donc dans l'abricot, comme d'ailleurs dans un grand nombre de fruits où la même remarque a pu être faite, un sucre qui fermente et qui ne réduit pas la liqueur de Fehling, au moins directement. Il s'agit de savoir si ce sucre réduit la même liqueur après l'action des acides. Il est vrai que, dans le fruit, ce même sucre se trouve déjà en présence d'un ou de plusieurs acides; mais il peut se faire que la proportion de ces acides, leur nature particulière et la consistance du tissu parenchymateux dans lequel ils se meuvent, ne leur permettent pas d'agir assez énergiquement pour opérer sa complète transformation en glucose.

Les expériences relatives à cet objet ont porté, non-seulement sur les mêmes fruits, mais sur les mêmes solutions que celles de la détermination précédente.

J'ai pris 100 centimètres cubes de chaque solution; j'y ai ajouté 10 centimètres cubes d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, et j'ai maintenu le mélange au bain-marie à une température voisine de 100° pendant dix minutes. J'ai eu soin, bien entendu, d'éviter toute évaporation qui aurait pu changer le volume de la liqueur. Celle-ci étant refroidie, je l'ai introduite dans une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, et j'ai agi, comme précédemment, sur 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling, préalablement étendus d'eau et portés à l'ébullition. Le nombre *n* de divisions exigées pour obtenir la réduction complète de la liqueur de Fehling m'a donné ici non-seulement les sucres qui réduisaient par eux-mêmes et dont nous avions établi précédemment le dosage, mais encore tous ceux qui étaient devenus réducteurs par le seul fait de l'action de l'acide sulfurique. La formule exigeait seulement une petite modification en raison de l'augmentation de volume que l'addition de l'acide sulfurique avait fait subir à la solution sucrée, et de l'affaiblissement nécessaire qui en était résulté. Cette for-

mule devenait ainsi

$$x' = \frac{0,048 \times 11,000}{n}.$$

x' représentant la somme des deux sucres réducteur et non réducteur, sa valeur devait concorder avec celle du sucre total dosé par fermentation. C'est en effet ce que l'expérience a confirmé à de très-petites différences près. C'est ici surtout que les indications fournies par la fermentation devaient trouver leur importance, tout imparfaites qu'elles pussent être. On connaît, en effet, un très-grand nombre de substances qui, n'ayant pas par elles-mêmes la propriété de réduire la liqueur de Fehling, acquièrent cette propriété lorsqu'elles ont été traitées par l'acide sulfurique étendu à l'ébullition. On a donné à certaines de ces substances le nom de *glucosides*, et leur nombre tend à s'accroître de jour en jour. Mais ce qui les distingue des sucres proprement dits, c'est qu'elles ne fermentent pas, au moins directement (1), et que le ferment glucosique contenu dans la levûre de bière ne leur communique pas cette propriété.

Ayant donc constaté une concordance à peu près complète entre les deux séries de résultats obtenus par fermentation directe, et par la liqueur de Fehling, employée comme il vient d'être dit, j'ai pensé pouvoir attribuer à un véritable sucre l'action exercée sur la liqueur de Fehling après l'inversion. Et, comme on sait que les sucres non réducteurs sont représentés dans leur composition par la formule

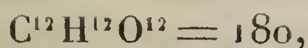


$$C^{12}H^{11}O^{11} = 171,$$

tandis que les sucres réducteurs le sont par la formule plus

(1) Il est vrai que le sucre de canne et ses analogues ne fermentent pas non plus directement; mais l'action de la levûre de bière suffit pour opérer la transformation en glucose, et par suite la fermentation.

composée



$$C^{12}H^{12}O^{12} = 180,$$

j'ai multiplié les indications de la formule

$$x' - x$$

par le rapport $\frac{171}{180}$ pour avoir la proportion de sucre non réducteur contenu dans les fruits,

Je suis arrivé ainsi aux déterminations suivantes pour 100 grammes des fruits ci-après désignés :

	Proportion du sucre non réducteur.
Ananas (Montserrat)	11,33
Fraise (Collina d'Ehrhardt)	6,33
Abricots	6,04
Pommes de reinette grise, nouvelles	5,28
Prunes de mirabelle	5,24
Oranges	4,22
Pommes de reinette grise, conservées	3,20
Pommes de reinette d'Angleterre	2,19
Framboises	2,01
Prunes de reine-Claude	1,23
Pêches	0,92
Poires (Madeleine)	0,68
Pommes de calville, conservées	0,43
Citrons	0,41
Poires de Saint-Germain, conservées	0,36
Fraises (Princesse Royale)	0
Raisin venu en serre	0
Raisin conservé	0
Raisin nouveau, venu de Fontainebleau	0
Raisin vert	0
Groseilles blanches	0
Cerises anglaises	0
Bigarreaux	0
Figues violettes du Midi	0

On voit, à l'inspection de ce tableau, que s'il existe des fruits dans lesquels toute la matière sucrée se trouve à l'état de glucose ou de sucre réducteur, il en est d'autres, assez nombreux, qui renferment une portion de cette matière sucrée à l'état de sucre non réducteur.

Le tableau suivant exprime, pour chacun des fruits, la proportion des sucres réducteur et non réducteur contenus dans 100 parties de matière sucrée totale :

	Sucre non réducteur.	Sucre réducteur.
Ananas (Montserrat)	85,14	14,86
Pêches (mûries complétement sur l'arbre).	70,75	29,25
Pêches vertes (au début de la maturité)..	70,45	29,55
Abricots	68,77	31,23
Prunes de mirabelle	60,44	39,56
Fraises (Collina d'Ehrhardt)	55,96	44,04
Oranges	49,13	50,87
Pêches hâtives (mûries hors de l'arbre)..	46,20	53,80
Pommes de reinette grise, nouvelles	37,75	62,25
Pommes de reinette d'Angleterre	28,70	71,30
Citrons	27,89	71,11
Framboises	27,81	72,19
Prunes de reine-Claude	22,12	77,88
Pommes de reinette grise, conservées...	20,85	79,15
Poires (Madeleine)	8,67	91,35
Pommes de calville, conservées	6,88	93,12
Poires de Saint-Germain, conservées...	4,11	95,89
Bigarreaux	0	100,00
Cerises anglaises	0	100,00
Groseilles blanches	0	100,00
Fraises (Princesse Royale)	0	100,00
Raisin venu en serre	0	100,00
Raisin conservé	0	100,00
Raisin nouveau, venu de Fontainebleau.	0	100,00
Raisin vert	0	100,00
Figues violettes du Midi	0	100,00

On était loin de soupçonner jusqu'ici que, dans les fruits acides, il pût exister une proportion aussi considérable de sucre non réducteur. On voit que cette proportion s'élève à plus des deux tiers du sucre total dans l'abricot et la pêche, à près de la moitié dans l'orange, à plus du quart dans le citron et la framboise, et à plus du cinquième dans la pomme de reinette grise conservée et la prune de reine-Claude.

Il était intéressant de connaître l'état d'acidité de tous ces fruits, et de voir comment la proportion relative des deux genres de sucre pouvait se trouver influencée par la quantité variable de l'acide végétal existant dans chacun d'eux. Quoique l'étude de cette influence rentre plus particulièrement dans la troisième partie de mon Mémoire, j'ai pensé devoir en présenter le résultat dès à présent, afin de le rendre plus manifeste et plus sensible.

État d'acidité des fruits. — Pour déterminer l'état d'acidité des fruits, il m'a suffi de prendre un même volume, 100 centimètres cubes par exemple, de la liqueur sucrée des précédents essais, et d'en déterminer le titre acidométrique à l'aide d'une eau de baryte parfaitement titrée. Cet essai se fait très-facilement. En ajoutant à ce liquide acide une quantité déterminée de tournesol et formant une liqueur de comparaison avec la même quantité de tournesol, ajoutée à 100 centimètres cubes d'eau pure, on arrive à saisir le terme de la saturation avec une grande netteté, et l'erreur, quand elle existe, ne peut jamais être considérable.

L'eau de baryte que j'ai employée avait été titrée avec le plus grand soin par l'acide sulfurique. Chaque centimètre cube de cette eau correspondait à $0^{gr},00403$ d'acide sulfurique à 1 atome d'eau, $SO^3 HO$. Et, comme les acides qui existent dans les fruits sont en général les acides *citrique*, *malique* et *tartrique*, dont l'équivalent est à peu près le même et égal en moyenne à 70, le poids de ces acides auquel correspond chaque centimètre cube d'eau de baryte

normale, se trouve donné par l'équation

$$0^{gr},00403 \times \frac{70}{49} = 0^{gr},00575.$$

Je me suis assuré d'ailleurs, par expérience directe, que 70 parties d'acide citrique cristallisé et bien pur produisaient le même effet vis-à-vis du tournesol et de l'eau de baryte que 49 parties d'acide sulfurique, SO^3HO. Il a fallu un peu plus d'acide tartrique $C^8H^6O^{12}$, et un peu moins d'acide malique $C^8H^6O^{10}$, pour produire le même effet de saturation, mais la différence a été assez légère pour être négligeable.

D'après cela, appelant n le nombre de divisions ou de dixièmes de centimètre cube d'eau de baryte normale que nécessite la saturation de 100 centimètres cubes de solution acide, la proportion A d'acide organique, rapportée à 100 grammes de fruits, se trouve donnée par la formule très-simple

$$A = n \times 0,00575.$$

Et il est entendu que A exprime un acide simple ou collectif dont l'équivalent est égal à 70.

C'est ainsi que je suis arrivé à former le tableau suivant, qui présente en regard et sur deux colonnes parallèles les proportions comparées d'acide et de sucre total contenues dans 100 parties de chacun des fruits :

	Acide pour 100 de fruit.	Sucre total pour 100 de fruit.
Citrons	4,706	1,466
Pêches vertes	3,940	5,990
Raisin vert	2,485	1,600
Abricots	1,864	8,785
Groseilles blanches	1,574	6,400
Framboises	1,380	7,230
Prunes de mirabelle	1,288	8,670

	Acide pour 100 de fruit.	Sucre total pour 100 de fruit.
Prunes de reine-Claude	1,208	5,552
Pommes de reinette grise (nouvelles)	1,148	13,999
Pêches	0,783	1,991
Fraises (Princesse Royale)	0,750	5,860
Cerises	0,661	10,000
Pommes de reinette d'Angleterre	0,633	7,649
Bigarreaux	0,608	8,250
Raisin nouveau, venu de Fontainebleau	0,558	9,420
Fraise (Collina d'Ehrhardt)	0,550	11,310
Ananas (Montserrat)	0,547	13,300
Oranges	0,448	8,578
Raisin conservé	0,403	16,500
Pommes de reinette grise, conservées	0,403	15,830
Raisin venu en serre	0,345	18,370
Poires nouvelles (Madeleine)	0,287	7,844
Pommes de calville conservées	0,253	6,250
Poires de Saint-Germain	0,115	8,781
Figues violettes du Midi	0,057	11,550

La première chose qui frappe à l'inspection de ce tableau, c'est qu'il n'existe aucune relation apparente entre l'état d'acidité des fruits et la proportion relative de leurs deux sucres.

Nous voyons, en effet, que le citron, qui nous a offert plus du quart de son sucre à l'état de sucre non réducteur, vient se placer en tête de la liste comme étant à la fois le plus acide et le moins sucré de tous les fruits. Au contraire, dans la figue et le raisin, qui nous ont présenté toute leur matière sucrée à l'état de glucose, nous ne voyons qu'une très-faible proportion d'acide en présence d'une quantité considérable de sucre. De même, si nous comparons l'abricot et la poire de Saint-Germain, nous voyons que pour une même quantité de sucre total, le premier de ces fruits

contient une proportion d'acide 18 fois plus grande. Cependant, dans l'abricot nous avons trouvé plus des deux tiers du sucre à l'état de sucre non réducteur, tandis que c'est à peine si la poire de Saint-Germain nous en a fourni un vingt-cinquième.

Une remarque analogue peut encore être faite à l'égard de la framboise, qui nous apparaît comme beaucoup plus acide et beaucoup moins sucrée que la cerise. Nous avons trouvé cependant dans la framboise plus du quart du sucre à l'état de sucre non réducteur, tandis que la cerise nous a offert la totalité du sien à l'état de glucose.

Ainsi donc, ni la proportion réelle d'acide contenu dans un poids donné de fruit, ni le rapport de cet acide à la matière sucrée totale contenue dans le même fruit, ne permettent d'expliquer l'état réel de la matière sucrée et la quantité relative des deux sucres réducteur et non réducteur que l'action de la liqueur de Fehling permet d'y constater. Il y a certainement autre chose à considérer. C'est un point très-important, sur lequel je reviendrai dans la dernière partie de ce travail.

4° *Pouvoir rotatoire des sucs de fruits acides. — Nature des sucres.*

Les expériences faites jusqu'ici nous ont permis de constater dans un très-grand nombre de fruits l'existence de deux sucres complétement distincts au point de vue de l'action sur la liqueur de Fehling, l'un qui réduit cette liqueur directement et sans traitement préalable, l'autre qui n'en opère la réduction qu'après avoir subi l'influence d'un acide fort et d'une température convenable.

Il s'agit maintenant de rechercher la nature de ces deux sucres.

Le moyen le plus certain serait sans doute de les isoler et d'étudier leurs caractères à l'état de pureté. Mais les pro-

cédés qui ont été imaginés pour cet objet s'appliquent au cas d'un mélange à peu près simple des deux sucres, et se prêtent difficilement au traitement des sucs de fruit où ce mélange est accompagné de matières étrangères qui compliquent la réaction. Nous verrons dans la partie suivante combien il est difficile d'extraire et de purifier le sucre non réducteur, même dans les fruits où sa quantité s'élève à une proportion notable.

Heureusement on peut constater sur le jus lui-même, convenablement préparé, celle des propriétés du sucre qu'il nous importe le plus de connaître, parce qu'elle nous permet de différencier les espèces du même genre : je veux parler de l'action sur la lumière polarisée.

Il est vrai qu'en pratiquant cette observation sur le jus lui-même, on n'a pas seulement l'action propre au sucre, mais la résultante de toutes les actions isolées exercées par les éléments qui existent dans ce même jus. Mais il faut remarquer d'abord que tous ces éléments réunis ne forment qu'une fraction souvent très-faible du poids de la matière sucrée contenue dans un même fruit mûr. C'est ainsi que l'expérience m'a démontré que, dans le raisin parvenu à sa complète maturité, la matière sucrée forme à elle seule plus des 90 centièmes des matériaux solubles contenus dans le jus. Une autre circonstance également digne de remarque est que le pouvoir rotatoire de ces divers éléments est très-faible, comparé à celui du sucre. Les acides, par exemple, qui se présentent à nous comme étant les plus importants à ce point de vue, n'ont qu'une faible action pour dévier le plan de polarisation de la lumière, soit dans un sens, soit dans l'autre. Le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique ordinaire a été trouvé égal à $+ 11°,52$ à la teinte de passage pour une épaisseur de 100 millimètres et pour la température de 21°. Il est vrai que, d'après les expériences toutes récentes de M. Biot, ce pouvoir n'est pas constant et varie quelque peu avec l'état de dilution de l'acide; mais en con-

sidérant que dans les jus observés la proportion d'acide tartrique n'a jamais excédé $0^{gr},50$ pour 100 centimètres cubes de jus, on reconnaît que son influence sur la déviation produite ne s'étend guère au delà de $\frac{1}{20}$ de degré, ce qui est en réalité très-peu de chose. Le pouvoir rotatoire de l'acide malique a été évalué à — 5° dans les mêmes conditions. Et quant à celui de l'acide citrique, les expériences que j'ai faites avec des solutions contenant jusqu'à 50 pour 100 d'acide pur ne m'ont pas permis d'apprécier la moindre déviation, soit à droite, soit à gauche.

Ce sont là des quantités très-faibles dont il serait assez difficile de tenir compte, parce qu'elles obligeraient à faire la part exacte de chaque acide dans un même jus, mais qui heureusement sont négligeables par la double raison que nous venons de signaler. A plus forte raison peut-on négliger l'influence des autres matériaux, tels que la pectine, dont le pouvoir rotatoire est nul, et la matière albuminoïde soluble, dont la proportion est véritablement trop faible pour exercer une action sensible.

L'action exercée sur la lumière polarisée par un suc de fruit se réduisant presque exclusivement à celle qu'exerce la matière sucrée elle-même, il importe au moins d'avoir ce suc de fruit dans les conditions les plus propres à l'observation optique. Ces conditions sont : 1° un degré de concentration convenable; 2° une transparence parfaite; 3° l'absence complète de toute coloration.

On arrive à réaliser ces conditions en divisant la pulpe pure ou délayée dans une petite quantité d'eau, l'exprimant à travers un linge fin, ajoutant au jus exprimé le tiers environ de son volume de charbon animal, et filtrant le mélange après douze heures de contact et d'agitation. Souvent il arrive, quand le suc est très-riche en pectine, que la masse entière se prend en gelée au bout de quelque temps et que la filtration devient impossible; mais on y remédie par

l'addition d'une nouvelle quantité d'eau et par une agitation vigoureuse qui rend à la masse la liquidité nécessaire. C'est ainsi qu'on parvient, dans tous les cas, à obtenir un suc transparent, incolore, et suffisamment riche pour l'observation.

Quant à la formule qui permet de déduire le pouvoir rotatoire de l'observation optique, elle a été donnée par M. Biot, et elle est représentée par l'expression suivante :

$$D = \frac{\alpha}{\lambda \varepsilon \delta},$$

D exprimant le pouvoir rotatoire de la matière sucrée contenue dans le suc;

α exprimant la déviation observée dans les conditions de l'expérience;

λ la longueur du tube d'observation, exprimée en décimètres;

ε le poids du sucre total contenu dans 1 gramme de suc;

δ la densité de la dissolution.

Dans la plupart des cas cependant j'ai fait usage de la formule, beaucoup plus commode, indiquée par M. Berthelot :

$$D = \alpha \frac{V}{pl},$$

formule dans laquelle D, α et l ont la même signification que dans la formule précédente, et où V représente le volume qui contient le poids p de sucre total.

Par l'une comme par l'autre formule, on arrive à déterminer D avec assez d'exactitude, surtout si l'on a soin de compenser par la longueur du tube d'observation ce qui peut manquer au degré de concentration du suc. Ce degré de concentration, ou, ce qui revient au même, le dosage de la matière sucrée, doit être déterminé très-rigoureusement

à l'aide de la liqueur de Fehling, employée avant et après l'inversion et au moment même de l'observation optique.

En outre, il est indispensable de noter la température à laquelle se fait cette observation, parce qu'il a été constaté qu'elle avait une influence très-marquée sur le pouvoir rotatoire de certains sucres, ainsi que je l'ai rappelé dans le résumé de leurs caractères généraux.

Voici maintenant les résultats obtenus. Je commencerai par les fruits dans lesquels la matière sucrée est exclusivement formée par du sucre réducteur ou du glucose.

Groseilles blanches.

Cette solution renferme 7,742 de sucre réducteur pour 100 centimètres cubes. La longueur du tube d'observation est de 5 décimètres ; la déviation observée à la température de 21° et à la teinte de passage est égale à — 9°,2.

$$D = a\frac{V}{pl} = -9^{\circ},2 \times \frac{100}{5 \times 7,742} = -24^{\circ},54.$$

Cerises anglaises.

La solution renferme $0^{gr},103$ de sucre réducteur par gramme. La longueur du tube d'observation est de 5 décimètres. La densité du liquide est égale à 1,058. La déviation observée à la teinte de passage et à la température de 21° est de — 12°,8.

$$D = \frac{a}{\lambda\varepsilon\delta} = \frac{-12^{\circ},8}{5 \times 0,103 \times 1,058} = -23^{\circ},49.$$

Bigarreaux.

La solution renferme 7 grammes de sucre réducteur pour 100 centimètres cubes. La longueur du tube d'observation est de 5 décimètres ; la déviation observée à la teinte de

Sur la nature de l'étincelle d'induction de l'appareil Ruhmkorff, par M. Adolphe Perrot.

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20. Fig. 21. Fig. 22.

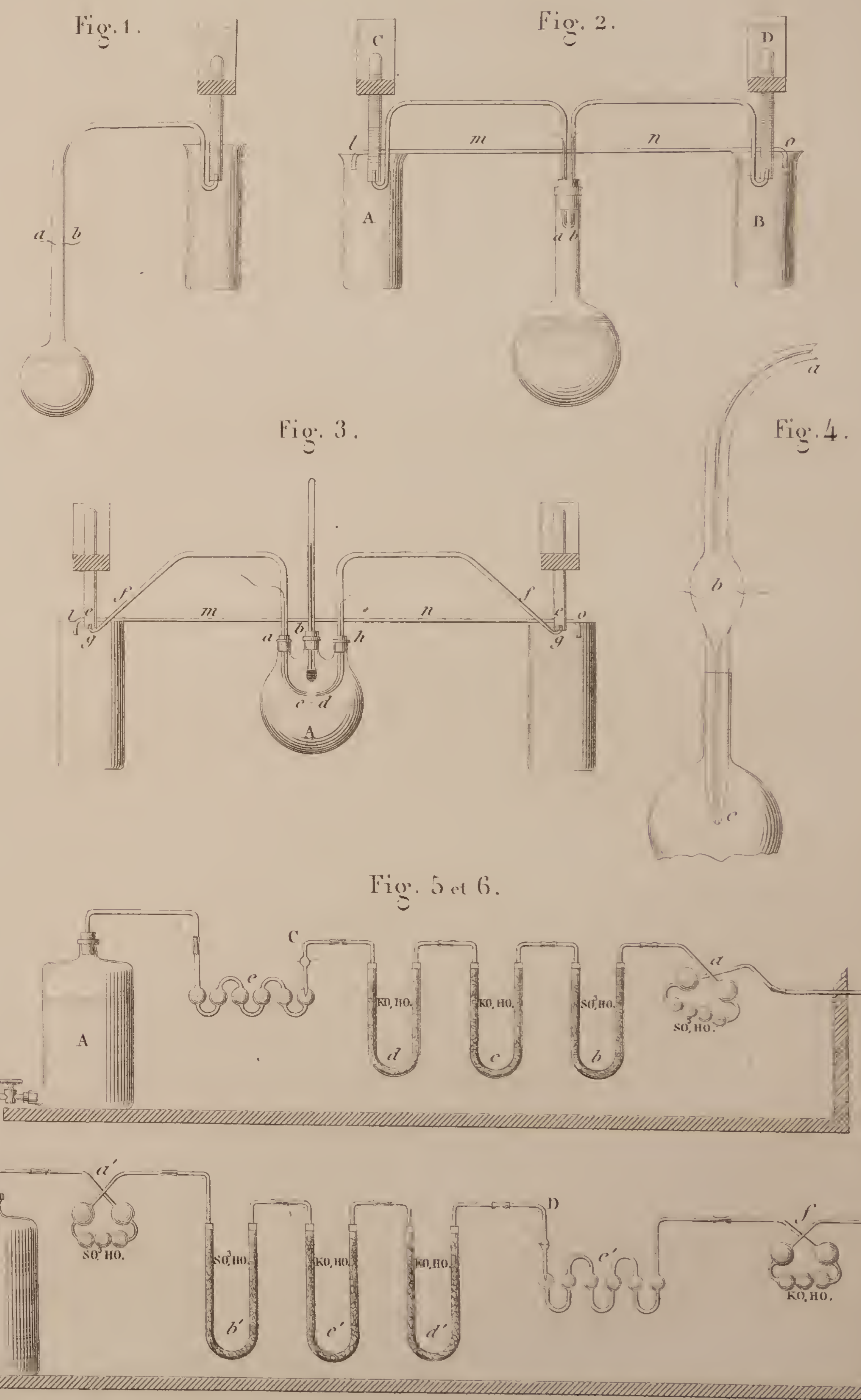
Flamme.

Trait de feu.

Conducteurs métalliques.

Substances isolantes.

Recherches sur l'action chimique de l'étincelle d'induction de l'appareil Ruhmkorff, par M. Adolphe Perrot.



N. Rémond imp. r. Vieille-Estrapade, 15 à Paris.

Dulos sc.

passage et à la température de 21° est égale à — 8°, 75.

$$D = a \frac{V}{pl} = -8°,75 \times \frac{100}{5 \times 7} = -25°.$$

Raisin venu de Fontainebleau.

La solution renferme 7^{gr}, 272 de sucre réducteur pour 100 centimètres cubes. La longueur du tube d'observation est de 5 décimètres. La déviation observée à la teinte de passage et à la température de 20° est égale à — 8°, 7.

$$D = a \frac{V}{pl} = -8°,7 \times \frac{100}{5 \times 7,272} = -23°,92.$$

Raisin venu en serre.

La solution renferme 0^{gr}, 191 de sucre réducteur par gramme. La longueur du tube d'observation est de 5 décimètres. La densité du liquide est égale à 1,094. La déviation à la teinte de passage et à la température de 20° est égale à — 26°.

$$D = \frac{a}{\lambda \varepsilon \delta} = \frac{-26°}{5 \times 0,191 \times 1,094} = -24°,88.$$

Raisin conservé.

La solution renferme 12 grammes de sucre réducteur pour 100 centimètres cubes. La longueur du tube d'observation est de 5 décimètres. La déviation observée à la teinte de passage et à la température de 22° est égale à — 14°, 6.

$$D = a \frac{V}{pl} = -14°,6 \frac{100}{5 \times 12} = -24°,33.$$

Figues violettes du Midi.

La solution, concentrée au bain-marie, puis décolorée,

renferme 20 grammes de sucre réducteur pour 100 centimètres cubes. La longueur du tube d'observation est de 3 décimètres. La déviation observée à la teinte de passage et à la température de 22° est de — 14°.

$$D = a\frac{V}{pl} = -14^{\circ},0\,\frac{100}{3 \times 20} = -23^{\circ},3.$$

Deux choses nous frappent à l'inspection de ces nombres : la première, que le sucre réducteur contenu dans ces divers fruits est lévogyre ; la seconde, que le pouvoir rotatoire de la matière sucrée qu'ils renferment est le même pour tous, et sensiblement égal à celui que nous avons indiqué comme appartenant au sucre interverti. On peut remarquer qu'en général il est un peu plus faible ; mais on sait par les expériences de M. Mitscherlich, confirmées plus tard par celles de M. Dubrunfaut, que la température a une influence marquée. Le coefficient d'augmentation ou de diminution, selon que la température est inférieure ou supérieure à + 15°, a été trouvé égal à 0,37 pour chaque degré thermométrique. Or, en appliquant aux nombres précédents le petit calcul relatif à cette influence de la température, on tombe avec une approximation remarquable sur le pouvoir rotatoire du sucre interverti. On trouve, en effet, les nouveaux nombres suivants :

	Pouvoir rotatoire ramené à la température + 15°.
Matière sucrée des groseilles blanches	— 26,76
» des cerises anglaises	— 25,71
» des bigarreaux	— 27,22
» du raisin venu de Fontainebleau . .	— 25,77
» du raisin venu en serre	— 26,73
» du raisin conservé	— 26,92
» des figues violettes du Midi	— 25,89

Ainsi la matière sucrée qui existe dans ces fruits n'est ni

du sucre de raisin dextrogyre, comme celui qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique ou de l'orge germé sur l'amidon, ni du sucre de fruit, comme celui dont M. Dubrunfaut nous a dévoilé la nature, et qui dévie de — 106° à la température de + 15°. C'est réellement du sucre interverti, constitué, si l'on veut, par un mélange des deux glucoses lévogyre et dextrogyre, mais doué d'un pouvoir rotatoire défini et constamment le même pour tous les fruits que je viens d'examiner.

Cette observation est importante, en ce qu'elle nous montre d'abord que le mot *sucre de raisin* appliqué au sucre d'amidon est une expression impropre et qui ne peut plus subsister. Il est visible que le sucre contenu dans le raisin est du sucre interverti, déviant de — 26° à + 15°, tandis que le sucre obtenu de l'amidon est du glucose dextrogyre, déviant de + 53° à la même température. Elle nous permet, en outre, de supposer que le sucre qui existe dans le raisin, comme dans la cerise et dans la groseille, a été originairement du sucre de canne, car nous ne connaissons jusqu'ici que le sucre de canne qui puisse donner lieu, en se modifiant, à du sucre interverti. Enfin, elle nous fait pressentir que, dans les fruits où l'examen par la liqueur de Fehling nous a révélé la présence de deux sucres, réducteur et non réducteur, ces deux sucres sont ou doivent être du sucre de canne et du sucre interverti.

Nous allons voir jusqu'à quel point cette présomption peut se vérifier.

Ici nous aurons une légère modification à introduire dans le mode opératoire et dans l'exposé de la formule générale. Après avoir préparé un suc aussi concentré que possible, transparent et incolore, nous doserons très-exactement, à l'aide de la liqueur de Fehling, employée avant et après l'inversion, le poids p de sucre réducteur, et le poids p' de sucre non réducteur, contenus dans 100 centimètres cubes de ce jus décoloré. Quant à la formule géné-

rale, nous pourrons renverser les deux termes qu'elle comprend, en supposant la nature des sucres connue, et voyant si la somme de leurs actions isolées s'accorde avec les nombres fournis par l'observation. Ainsi, le pouvoir rotatoire du sucre de canne étant $+73°,8$, et ne variant pas sensiblement avec la température, celui du sucre interverti étant de $-26°$ à $15°$, et variant de $0,37$ pour chaque degré du thermomètre au-dessus ou au-dessous de $+15°$, nous pourrons poser de la manière suivante les deux termes de la formule :

$$-26° \pm (0,37n)\frac{pl}{V} = x,$$

$$+73°,8\frac{p'l}{V} = x',$$

et il suffira de voir si la somme $x + x'$ s'accorde avec le nombre qui représente l'action totale fournie par l'observation. Si l'égalité existe, et si elle se reproduit dans les divers fruits renfermant des proportions variables des deux sucres, nous serons en droit de conclure que ces deux sucres sont identiques, par leur pouvoir rotatoire, avec le sucre de canne et le sucre interverti. Voici les résultats obtenus :

Abricots.

100 centimètres cubes de la solution renferment $6^{gr},954$ de sucre non réducteur $C^{12}H^{11}O^{11}$, et $1^{gr},794$ de sucre réducteur $C^{12}H^{12}O^{12}$. La longueur du tube d'observation est de 3 décimètres. La déviation à la teinte de passage et à la température de $21°$ est de $+14°,7$.

$$\left.\begin{array}{l} -23°,7 \times \dfrac{3 \times 1,794}{100} = -\ 1°,27 \\ +73°,8 \times \dfrac{3 \times 6,954}{100} = +15°,39 \end{array}\right\} \text{résultante} = +14°,12.$$

L'observation directe a donné $+14°,7$.

Ananas (Montserrat).

100 centimètres cubes de solution renferment $6^{gr},056$ de sucre non réducteur $C^{12}H^{11}O^{11}$, et $1^{gr},244$ de sucre réducteur $C^{12}H^{12}O^{12}$. La longueur du tube d'observation est de 5 décimètres. La déviation à la teinte de passage et à la température de 22° est de + 21°.

$$\left.\begin{array}{l} -23,4\times\dfrac{5\times 1,244}{100}=-\ 1,45 \\ +73,8\times\dfrac{6,056\times 5}{100}=+22,32 \end{array}\right\}\text{ résultante } = +20^{\circ},87.$$

L'observation directe a donné + 21°.

Citrons.

100 centimètres cubes de jus concentré et décoloré renferment $2^{gr},26$ de sucre non réducteur $C^{12}H^{11}O^{11}$, et $11^{gr},54$ de sucre réducteur $C^{12}H^{12}O^{12}$. La longueur du tube d'observation est de 5 décimètres. La déviation à la teinte de passage et à la température de 20° est de — 6°.

$$\left.\begin{array}{l} -24,15\times\dfrac{5\times 11,54}{100}=-\ 13^{\circ},93 \\ +73,8\times\dfrac{5\times 2,26}{100}=+\ 8^{\circ},33 \end{array}\right\}\text{ résultante } = -5^{\circ},60.$$

L'observation directe a donné — 6°.

Oranges.

100 centimètres cubes de solution renferment $5^{gr},187$ de sucre non réducteur $C^{12}H^{11}O^{11}$, et $4^{gr},752$ de sucre réducteur $C^{12}H^{12}O^{12}$. La longueur du tube d'observation est de 5 décimètres. La déviation observée à la teinte de

passage et à la température de 21° est de + 13°,75.

$$\left.\begin{array}{l} -23,78 \times \dfrac{5 \times 4,752}{100} = -\ 5,65 \\ +73,8 \times \dfrac{5 \times 5,187}{100} = +19,14 \end{array}\right\} \text{résultante} = +\ 13°,49.$$

Pêches.

100 centimètres cubes de jus renferment $2^{gr},211$ de sucre non réducteur $C^{12}H^{11}O^{11}$, et $0^{gr},873$ de sucre réducteur. La longueur du tube d'observation est de 5 décimètres. La déviation observée à la teinte de passage et à la température de 22° est de + 7°,0.

$$\left.\begin{array}{l} -23,4 \times \dfrac{5 \times 0,873}{100} = -\ 1,02 \\ +73,8 \times \dfrac{5 \times 2,211}{100} = +\ 8,16 \end{array}\right\} \text{résultante} = +\ 7°,14.$$

L'observation directe a donné + 7°.

Ces relations montrent que le pouvoir rotatoire de la matière sucrée contenue dans l'abricot, l'ananas, le citron, l'orange, la pêche, s'accorde parfaitement avec la supposition qui a servi de point de départ à notre formule, et qu'on peut en effet considérer les deux sucres réducteur et non réducteur comme étant du sucre de canne et du sucre interverti.

C'est encore ce que j'ai pu observer pour la prune de mirabelle et la prune de reine-Claude, dont le pouvoir rotatoire, calculé d'après cette supposition, s'est confondu sensiblement avec celui qui avait été fourni par l'observation directe.

On voit que, dans ces fruits, la décoloration par le charbon animal et le temps qu'elle a exigé n'ont pas altéré sensiblement la proportion relative des deux sucres. Il n'en est pas de même de la fraise (Collina d'Ehrhardt) et de la

framboise qui nous avaient offert une proportion très-notable de sucre non réducteur, au moment même de l'extraction du jus, et qui n'en ont plus présenté la moindre trace dans le jus décoloré. Nous n'avons donc eu qu'un seul terme à considérer dans la formule de leur pouvoir rotatoire.

Fraise (Collina d'Ehrhardt)

100 centimètres cubes de jus décoloré renferment $17^{gr},2$ de sucre réducteur $C^{12}H^{12}O^{12}$. La longueur du tube d'observation est de 3 décimètres. La déviation à la teinte de passage et à la température 26° est de $-10^{\circ},3$.

$$-21,93 \times \frac{3 \times 17,2}{100} = -11^{\circ},3.$$

Framboises.

100 centimètres cubes de jus décoloré renferment $3^{gr},582$ de sucre réducteur $C^{12}H^{12}O^{12}$. La longueur du tube d'observation est de 5 décimètres. La déviation à la teinte de passage et à la température 21° est de $-4^{\circ},2$.

$$-23^{\circ},78 \times \frac{5 \times 3,582}{100} = -4^{\circ},26.$$

Ces résultats indiquent que le sucre contenu dans les jus observés, formé par un mélange des sucres réducteurs primitifs avec le sucre qui s'est modifié spontanément, possède encore le même pouvoir que celui qui appartient au sucre interverti.

Si maintenant nous passons à l'examen de la matière sucrée dans les poires et les pommes, nous trouvons des différences notables et qui méritent d'être signalées.

Poire de Saint-Germain.

Cette espèce de poire, qui nous avait offert $\frac{1}{25}$ environ de sa matière sucrée à l'état de sucre non réducteur au moment de l'extraction du jus, n'en a plus offert de trace appréciable après la décoloration. Nous avons donc eu affaire à un mélange du sucre réducteur primitif et du sucre non réducteur modifié. J'ai déterminé le pouvoir rotatoire de ce mélange par la formule de M. Biot.

100 grammes de solution renfermaient $3^{gr},51$ de sucre réducteur $C^{12}H^{12}O^{12}$. Le tube d'observation avait 5 décimètres de longueur; la densité du liquide était égale à 1,020. La déviation observée à la teinte de passage a été de -8° à la température de 20°.

$$D = \frac{\alpha}{\lambda \varepsilon \delta} = \frac{-8^{\circ}}{5 \times 0,0351 \times 1,020} = -44^{\circ},7.$$

Ainsi le pouvoir rotatoire à $+20^{\circ}$ de ce mélange de sucre réducteur primitif et de sucre non réducteur modifié, qui dans la fraise et la framboise était sensiblement égal à celui du sucre interverti, c'est-à-dire égal à -26° à 15°, s'en écarte assez dans la poire de Saint-Germain pour qu'on ne puisse attribuer la différence à une erreur d'expérience ou d'observation.

J'ai reconnu d'ailleurs que ce fait singulier n'était pas applicable exclusivement à la poire de Saint-Germain, mais qu'il se représentait dans les diverses espèces de poires et de pommes. Plusieurs de ces fruits conservaient une portion très-notable de leur sucre non réducteur après la décoloration du jus; mais en considérant ce sucre non réducteur comme du sucre de canne et lui appliquant le pouvoir rotatoire $+73^{\circ},8$, j'étais obligé d'admettre pour le sucre non réducteur un pouvoir à gauche de beaucoup supérieur à

celui du sucre interverti. Ainsi, il a fallu admettre — 51°,2 pour le pouvoir du sucre réducteur de la pomme de reinette grise, et — 68°,2 pour le pouvoir du sucre réducteur de la pomme de calville.

Dans ces diverses expériences, j'avais été obligé, comme dans beaucoup des précédentes, d'ajouter une certaine quantité d'eau à la pulpe, de sorte que les jus décolorés étaient peu riches en sucre, et la déviation observée se trouvait très-faible. J'ai voulu contrôler les résultats par un nouvel exemple pris sur l'espèce de poire désignée sous le nom de *Madeleine*, en ayant soin d'opérer sur le suc lui-même, sans addition d'eau, pour rendre le phénomène plus sensible. Voici les nombres :

Poires (*Madeleine*).

100 centimètres cubes de jus pur, parfaitement décoloré, renferment $7^{gr},06$ de sucre réducteur $C^{12}H^{12}O^{12}$, et 0,79 de sucre non réducteur $C^{12}H^{11}O^{11}$. La longueur du tube d'observation est de 5 décimètres. La déviation observée à la teinte de passage et à la température de 21° est de — 25°,83. En admettant le sucre de canne et le sucre interverti, on devrait avoir

$$\left.\begin{aligned} -\,23{,}6\times\frac{5\times 7{,}06}{100} &= -\,8^{\circ}{,}34 \\ +\,73{,}8\times\frac{5\times 0{,}79}{100} &= +\,2^{\circ}{,}92 \end{aligned}\right\}\ \text{résultante} = -\,5^{\circ}{,}42,$$

tandis que l'observation directe a fourni — 25°,83. La différence est vraiment trop grande pour être attribuée à une erreur d'observation.

Si l'on admet que le sucre non réducteur soit réellement du sucre de canne avec le pouvoir à droite de + 73°,8, il faut de toute nécessité que le sucre non réducteur soit doué d'un pouvoir énergique à gauche différent de celui du sucre

de fruit et de celui du sucre interverti. Le calcul indique qu'à la température de 21°, ce pouvoir doit être de 81°,45 à gauche. On a en effet :

$$\left.\begin{array}{l} -81,45 \times \dfrac{5 \times 7,06}{100} = -28^{\circ},75 \\ +73,8 \times \dfrac{5 \times 0,79}{100} = +2^{\circ},92 \end{array}\right\} \text{résultante} = -25,83.$$

C'est le nombre fourni par l'observation directe.

Enfin, j'ai voulu rendre le fait plus sensible encore en opérant sur un jus de poire très-concentré, par évaporation au bain-marie.

C'est sur la *poire d'Epargne* que l'expérience a été faite. Le jus exprimé a été traité par deux fois son volume d'alcool, puis filtré et évaporé en consistance demi-sirupeuse. J'ai ensuite agité ce sirop pendant douze heures avec une masse de noir en grains, puis j'ai observé le liquide filtré :

100 centimètres cubes de ce liquide contenaient $20^{gr},0$ de sucre réducteur et 3,45 de sucre non réducteur. Le dosage du sucre total établi par fermentation était de 22°,10 pour 100 centimètres cubes. La longueur du tube d'observation a été de 3 décimètres. La déviation observée à la teinte de passage et à la température de 22° a été de — 47°.

En admettant que le premier sucre soit du sucre de canne avec son pouvoir rotatoire + 73°,8, on est obligé d'admettre pour le second un pouvoir rotatoire égal à — 91°,06. On a en effet :

$$\left.\begin{array}{l} -91,06 \times \dfrac{3 \times 20}{106} = -54,64 \\ +73,8 \times \dfrac{3 \times 3,45}{100} = +7,64 \end{array}\right\} \text{résultante} = -47^{\circ}.$$

Un désaccord aussi constant entre la théorie et l'observa-

tion rendait nécessaire l'extraction des deux sucres, et la vérification de leurs propriétés essentielles. Après des tentatives nombreuses, j'ai été assez heureux pour isoler le sucre cristallisable de la pomme, et pour constater son identité avec le sucre de canne. C'est donc sur le sucre réducteur que doit porter la différence signalée par l'observation.

On sait avec quelle rapidité se colore la pulpe des pommes et des poires. A peine a-t-on déchiré les cellules qui composent le parenchyme, que l'on voit la masse entière se foncer immédiatement au contact de l'air et prendre une teinte brune à laquelle le jus lui-même participe, comme on peut le reconnaître en observant les teintes progressives du liquide filtré.

M. Dubrunfaut a établi que le sucre interverti n'était pas une espèce définie, mais qu'il constituait un mélange à équivalents égaux de sucre de raisin dextrogyre et de sucre de fruit lévogyre. Une des preuves les plus élégantes qu'il ait fournies à l'appui de cette théorie, est le changement qui survient dans la nature du sucre interverti quand on le soumet à la fermentation alcoolique (1). En suivant les diverses phases du phénomène avec l'alambic d'essai et les appareils de chimie optique, on reconnaît que le sucre qui disparaît le premier est un sucre optiquement neutre, tandis que celui qui se maintient le dernier est au contraire le sucre de fruit lévogyre, celui qui dévie de — 106° vers la gauche.

Ne pourrait-on pas admettre que la cause d'altération dont je viens de parler exerce une action élective analogue sur les deux sucres qui composent le sucre interverti, et que, portant de préférence son effet destructeur sur le glucose dextrogyre, elle laisse une certaine prépondérance au glucose lévogyre dont la proportion relative devient ainsi plus

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 308.

considérable, à mesure que la décomposition est plus avancée. On s'expliquerait par là cette double circonstance que, dans les poires et dans les pommes, le pouvoir rotatoire du sucre réducteur est excessivement variable, et qu'il se trouve toujours compris entre celui du sucre interverti qui correspond à un équilibre parfait des deux glucoses et celui du sucre de fruit lévogyre qui correspond à la destruction complète du sucre de raisin dextrogyre.

Je ne présente d'ailleurs cette théorie qu'avec la plus grande réserve, et je me borne, pour le moment, à signaler le fait que j'ai reconnu exact, et qui place les pommes et les poires dans une exception remarquable à la règle précédemment établie.

§ II. — Séparation des sucres contenus dans les fruits acides.

Quoique la nature des sucres qui existent dans la plupart des fruits acides me paraisse suffisamment démontrée par les résultats des expériences précédentes, j'ai dû chercher à les obtenir à l'état d'isolement, afin d'en constater plus sûrement l'identité.

Les questions que j'avais à résoudre étaient de deux sortes :

1° Étant donné un suc acide dans lequel toute la matière sucrée est à l'état de sucre réducteur (groseilles, cerises, raisin), et qui dévie d'ailleurs le plan de polarisation comme le ferait une solution de sucre interverti, séparer ce sucre de toutes les matières qui l'accompagnent dans le jus, et vérifier ses propriétés essentielles, notamment son dédoublement en sucre de raisin dextrogyre et sucre de fruit lévogyre.

2° Étant donné un suc acide qui renferme tout à la fois du sucre réducteur et du sucre non réducteur (abricot, pêche, ananas, prune, orange, citron), et qui se comporte

d'ailleurs vis-à-vis de la lumière polarisée comme une solution de sucre de canne et de sucre interverti, séparer le premier de ces sucres et vérifier les propriétés essentielles qui lui appartiennent à l'état d'isolement.

1° *Isolement du sucre interverti.*

Pour résoudre cette première question, j'ai commencé par préparer une certaine quantité de suc de groseilles blanches que j'ai saturé par du carbonate de chaux. Il y a eu tuméfaction, vive effervescence, puis bientôt, quand la saturation a été complète, il s'est produit une sorte de coagulation dans le liquide. Le coagulum, formé par la combinaison de la chaux avec les divers acides contenus dans le jus, a été séparé par expression à travers un linge, et la colature, filtrée au papier, a fourni un liquide parfaitement transparent et à peu près neutre. J'ai abandonné ce liquide à l'évaporation, au bain-marie, jusqu'à siccité, puis j'ai repris le résidu par l'alcool à 0,85 de densité (85° centésimaux) qui n'a guère dissous que du sucre. C'est l'extrait de cette solution alcoolique que j'ai desséché à 110°, et que j'ai considéré comme représentant le sucre réducteur de la groseille à peu près pur. Dans le fait, il avait tous les caractères du sucre incristallisable, et, en le brûlant dans une capsule de platine, il ne laissait pas de résidu appréciable à l'incinération.

J'ai constaté d'abord le pouvoir optique de ce sucre.

Après en avoir fait une solution suffisamment concentrée, je l'ai agitée avec du noir animal jusqu'à parfaite décoloration, puis je l'ai titrée par la liqueur de Fehling, au moment même de l'observation.

100 centimètres cubes de liquide incolore contenaient $17^{gr},50$ de sucre réducteur $C^{12}H^{12}O^{12}$. La longueur du tube d'observation a été de 3 décimètres. La déviation à la teinte

de passage et à la température de 22° a été de — 12°,0.

$$D = a\frac{V}{pl} = -12^\circ \frac{100}{3 + 17,50} = -22^\circ,8.$$

Or le pouvoir rotatoire du sucre interverti à 22° est de — 23°, 4. La concordance est aussi parfaite que possible.

Il s'agissait ensuite de constater, sur ce même sucre, le dédoublement en glucose dextrogyre et en glucose lévogyre, c'est-à-dire de répéter sur lui l'expérience remarquable due à M. Dubrunfaut.

J'ai pris 50 grammes du sucre en question, 500 grammes d'eau et 30 grammes de chaux hydratée. J'ai fait de ces trois substances un mélange aussi parfait que possible. Après quelques instants d'agitation, le liquide, d'abord très-fluide, est devenu très-consistant, à ce point qu'il a fallu une expression forte pour en faire couler une portion notable à travers un linge. J'ai recueilli avec soin cette partie liquide, j'en ai précipité la chaux par l'acide oxalique, puis je l'ai soumise à l'observation optique après avoir titré le sucre réducteur par la liqueur de Fehling. J'ai reconnu que ce sucre était dextrogyre et qu'il déviait de + 51°, 2 vers la droite.

Quant à la masse solide restée sur le linge, après l'avoir lavée convenablement pour la débarrasser de tout ce qu'elle pouvait retenir de soluble, je l'ai délayée dans une petite quantité d'eau, et je l'ai décomposée par l'acide oxalique. Le liquide filtré a été décoloré par le noir animal, filtré de nouveau, puis titré par la liqueur de Fehling et observé au polarimètre. Le sucre réducteur qu'il contenait avait un pouvoir lévogyre égal à — 96°, 5 à la température de + 19°.

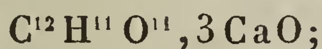
Ainsi s'est confirmée, non pas d'une manière rigoureuse, mais d'une manière au moins très-approchée, l'expérience de M. Dubrunfaut. Il aurait fallu, sans doute, constater que les deux sucres, dextrogyre et lévogyre, se trouvaient en quantités égales; mais ce dosage est assez délicat, et il

m'a semblé que l'ensemble des précédentes déterminations suffisait pour établir l'identité avec le sucre interverti.

2° *Isolement du sucre de canne.*

Plusieurs procédés ont été indiqués pour séparer le sucre de canne du glucose.

M. Peligot (*Comptes rendus*, t. XXXII, p. 336), après avoir signalé les combinaisons que forme le sucre de canne avec la chaux, a montré tout le parti que l'on pouvait tirer de cette terre alcaline dans le traitement des mélasses, d'où il a pu extraire jusqu'à 25 pour 100 de sucre cristallisé. Son procédé consiste à ajouter à la solution sucrée autant de chaux qu'elle en peut dissoudre, et à porter le liquide à l'ébullition. Il se sépare un saccharate de chaux ayant la formule



$$C^{12}H^{11}O^{11}, 3CaO;$$

on recueille ce saccharate, et on le décompose par un courant d'acide carbonique. La solution filtrée fournit le sucre cristallisable par évaporation.

Le procédé de M. Rousseau (*Comptes rendus*, t. XXXII, p. 462), qui repose également sur l'emploi de la chaux, exige que la solution sucrée soit amenée préalablement à l'état de sirop marquant 35° à l'aréomètre de Baumé, à froid. On obtient alors par l'addition de la terre alcaline une sorte de pâte visqueuse formée par un mélange en proportions variables de chaux et de saccharate de chaux que l'on peut laver dans une certaine mesure et qui, décomposé ensuite par un courant d'acide carbonique, fournit le sucre à l'état cristallisé.

M. Dubrunfaut, en étudiant l'action de la baryte sur le sucre cristallisable, a reconnu qu'elle pouvait remplacer la chaux avec avantage, et que, dans le traitement des mélasses, par exemple, elle permettait d'obtenir une proportion plus

considérable de sucre à l'état de pureté. Après avoir liquéfié la mélasse par l'action de la chaleur, on y verse une solution bouillante et très-concentrée de baryte caustique. La quantité de celle-ci doit être calculée de manière à former l'équivalent de la quantité de sucre contenu dans la mélasse. Il se forme à l'instant même, ou au bout de très-peu d'instants, un magma solide constitué par du saccharate de baryte proprement dit, tandis que la partie liquide retient le glucose en combinaison soluble avec la même base. On lave ce magma solide à l'eau bouillante, on le délaye ensuite dans une petite quantité d'eau distillée; et on le décompose par un courant d'acide carbonique qui en sépare le sucre cristallisable.

Ces divers procédés sont sans doute très-avantageux dans le traitement des mélasses de canne et de betterave pour lequel ils ont été proposés; mais je n'ai pu les pratiquer avec succès dans le cas des sirops de fruits dont la composition est beaucoup plus compliquée et qui renferment, outre leur acide spécial, une proportion souvent considérable de sucre réducteur. On connaît l'action énergique que les alcalis terreux, comme la baryte et la chaux, exercent à une température élevée sur ce sucre. Dans les essais que j'ai faits, cette action a été tellement profonde, que la masse entière est devenue noire comme de l'encre, et qu'en aucun temps je n'ai vu se former ce magma solide, ce noyau cristallin d'où je devais extraire le sucre de canne. Cependant j'avais eu la précaution de diminuer d'abord la proportion du sucre réducteur par un lavage à l'alcool méthylique qui, d'après les observations de M. Peligot, dissout ce sucre en assez grande quantité.

J'ai pensé que le protoxyde de plomb, en raison même de son insolubilité et par la nature des composés qu'il forme avec les sucres, pourrait offrir des avantages dans le traitement des sirops de fruits. Quoique les expériences que j'ai faites à ce point de vue n'aient pas mieux réussi que les

précédentes, les résultats qu'elles m'ont fournis sont assez curieux pour être rapportés.

Voulant étudier d'abord l'action comparée du protoxyde de plomb sur les deux sucres pris à l'état de pureté, j'ai préparé les deux mélanges suivants :

1° Protoxyde de plomb, pur...............			200gr
Sucre de canne, pur.......	15gr	pour	300cc
Eau distillée..............	Q.S.		
2° Protoxyde de plomb, pur...............			200gr
Sucre interverti neutre.....	15gr	pour	300cc
Eau distillée..............	Q.S.		

Chacun de ces deux mélanges a été agité fréquemment pendant deux jours. Or, au bout de ce temps :

Tout le sucre de canne de la première expérience avait été absorbé par le plomb, de telle sorte que le liquide surnageant n'était plus que de l'eau pure.

Au contraire, tout le sucre interverti de la seconde était resté en dissolution dans le liquide, et $\frac{1}{20}$ *tout au plus était passé en combinaison avec le plomb.*

C'était là un résultat remarquable et qui permettait de pressentir que l'oxyde de plomb, agité avec un mélange des deux sucres, en établirait nettement et sûrement la séparation. Cependant l'expérience, consultée sur ce point, a fourni un résultat inattendu : *En présence du sucre interverti, le sucre de canne perdait la faculté d'être absorbé par le plomb.* C'est à peine si, dans un semblable mélange, la quantité de sucre total absorbé excédait celle que l'expérience précédente avait indiquée pour le sucre interverti.

Il n'y avait donc aucun parti à tirer de l'emploi de l'oxyde de plomb pour le traitement des sucres de fruits. Mais, en modifiant légèrement les conditions de l'expérience précédente, et en diminuant, par exemple, la proportion relative du protoxyde de plomb, j'ai été tout sur-

pris de voir les affinités complétement renversées. L'action absorbante s'est exercée de préférence sur le sucre interverti dont la proportion dans la liqueur filtrée a subi une marche progressivement décroissante.

J'ai préparé un mélange avec 50 grammes de protoxyde de plomb pur et 200 centimètres cubes d'une solution contenant $26^{gr},34$ de sucre de canne et $19^{gr},38$ de sucre interverti. Voici le décroissement progressif de l'un et de l'autre sucre, après les périodes de temps ci-après fixées :

Liquide filtré.	Sucre de canne.	Sucre interverti.
Immédiatement..........	13,17	9,69
Au bout de 1 jour.....	11,18	6,27
» de 2 jours.....	11,16	4,84
» de 3 jours.....	11,13	4,61
» de 5 jours.....	11,08	3,92
» de 8 jours.....	10,96	3,58
» de 12 jours.....	10,69	3,31

Ainsi, après douze jours de contact, le plomb n'avait absorbé que $\frac{1}{5}$ environ du sucre de canne, tandis qu'il avait absorbé les $\frac{2}{3}$ du sucre interverti existant originairement dans le mélange.

Dans un autre mélange formé par 100 grammes de protoxyde de plomb pour 200 centimètres cubes d'une solution renfermant $10^{gr},66$ de chacun des deux sucres, j'ai pu arriver à faire disparaître la presque totalité du sucre interverti en prolongeant le contact et l'agitation pendant quinze jours. Voici la succession des dosages :

Liquide filtré.	Sucre de canne.	Sucre interverti.
Immédiatement..........	5,33	5,33
Au bout de 2 jours.....	4,47	2,11
» de 5 jours.....	4,08	1,25
» de 8 jours......	3,53	0,88
» de 15 jours......	2,88	0,14

Ainsi, au bout de quinze jours, le liquide filtré contient encore plus de la moitié du sucre de canne primitif, tandis qu'il ne retient plus ou presque plus de sucre interverti. Il semblerait dès lors qu'en soumettant ce liquide à l'action décomposante d'un courant d'acide sulfhydrique, on doit en séparer du sucre cristallisable. Mais, quelques précautions que j'aie prises, jamais je n'ai pu arriver à en obtenir les moindres traces. Il est probable que, dans cette circonstance, le sucre de canne se trouve accompagné de composés glucique et apoglucique qui s'opposent à sa cristallisation.

C'est sans doute un inconvénient du même genre que l'on rencontre, lorsqu'on traite la matière sucrée des fruits acides par la potasse caustique à l'ébullition. On sait que, dans cette condition, le sucre de canne se maintient indécomposé, tandis que toutes les espèces du genre Glucose sont détruites et changées en composés glucique et apoglucique.

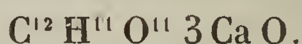
Si l'on prend un mélange à équivalents égaux de sucre de canne et de sucre interverti bien neutre, et si on le fait bouillir pendant quelques instants avec une petite quantité de potasse caustique, on voit la masse entière prendre une couleur brune qui se fonce peu à peu et qui finit par devenir complétement noire. Si, après l'avoir sursaturée d'acide carbonique, on la traite par un excès d'acétate de plomb tribasique, on voit se former un abondant précipité qui emporte avec lui la presque totalité de la matière colorante, si bien que le liquide surnageant ne conserve plus qu'une légère teinte ambrée. Enfin, si on soumet le liquide filtré à un courant d'acide sulfhydrique, on en précipite tout le plomb, et il semble alors que la liqueur surnageante ne doive plus renfermer que le sucre de canne mis en expérience. C'est en effet ce que montre l'examen par la liqueur de Fehling. Mais cherche-t-on à obtenir ce sucre à l'état cristallisé, on ne peut y parvenir, quelque soin qu'on apporte dans les traitements qu'on lui fait subir. Ainsi l'a-

vantage que présentent les substances alcalines de détruire le sucre réducteur n'est qu'un avantage apparent; et les acides provenant de cette destruction sont tout aussi contraires à la cristallisation du sucre de canne que le glucose lui-même qui les a engendrés.

Après bien des essais et des tâtonnements, je suis parvenu à obtenir le sucre cristallisable des fruits à l'aide du procédé de M. Peligot, pratiqué dans les conditions suivantes :

Après avoir exprimé le jus de fruit et l'avoir filtré (1), on le sature de chaux éteinte, et on filtre de nouveau. Le liquide est porté à l'ébullition, et filtré bouillant dans un entonnoir à bain-marie. On lave à plusieurs reprises le coagulum resté sur le filtre.

La théorie indique et l'expérience confirme que ce coagulum contient, à l'état de saccharate de chaux, le quart environ du sucre de canne que renfermait le liquide. En effet, le saccharate soluble d'où on est parti est un sel de la composition $3\,C^{12}H^{11}O^{11}\,2\,CaO$, tandis que celui qui se coagule à l'état insoluble est un sel de la formule



$$C^{12}H^{11}O^{11}\,3\,CaO.$$

On voit donc que 6 parties de chaux, primitivement combinées à 9 parties de sucre, pour former le saccharate soluble, n'en retiennent plus que 2 parties dans le coagulum insoluble qui se forme à l'ébullition. J'ai reconnu l'exacti-

---

(1) Pour les fruits très-aqueux, comme la pêche, la pomme, la poire, cette filtration peut être obtenue directement, et elle s'opère assez vite pour qu'on n'ait pas à craindre l'altération du sucre. Mais lorsqu'il s'agit de fruits très-riches en pectine, comme l'abricot, la prune de mirabelle, etc., on est obligé d'ajouter d'abord une certaine quantité d'eau au parenchyme divisé pour obtenir l'expression de son jus, puis un volume d'alcool égal à celui de l'eau, pour assurer la conservation des sucres pendant la filtration, qui ne marche qu'avec lenteur.

tude de cette relation à l'aide de la liqueur de Fehling, employée avant et après la coagulation.

Cette circonstance oblige à répéter le traitement par la chaux à deux ou trois reprises. On obtient à chaque fois un nouveau coagulum presque aussi abondant que le premier, mais plus pur, en ce qu'il est presque exclusivement formé de saccharate.

On réunit tous les précipités, on les lave avec le plus grand soin, on les délaye dans une petite quantité d'eau, et on les soumet à l'action décomposante d'un courant d'acide carbonique. Le bicarbonate de chaux qui se forme dans cette opération est détruit par l'ébullition, et, en filtrant une dernière fois, on obtient une solution qu'on évapore en consistance demi-sirupeuse, et qu'on décolore par le charbon.

On peut constater dans cette solution les quatre caractères suivants :

1° Elle a une saveur franchement sucrée.

2° Elle ne réduit pas directement la liqueur de Fehling à l'ébullition, ou du moins la réduction est très-faible; elle la réduit, au contraire, très-abondamment, quand elle a été traitée préalablement par les acides. Dans une expérience faite sur le jus d'abricot, j'ai trouvé que 100 centimètres cubes de ce liquide contenaient 19 grammes de sucre non réducteur, $C^{12}H^{11}O^{11}$, pour 1 gramme seulement de sucre réducteur, $C^{12}H^{12}O^{12}$.

3° Elle fermente au contact de la levûre de bière et fournit une quantité d'acide carbonique en rapport avec la proportion de sucre total, indiquée par le précédent dosage.

4° Enfin elle dévie le plan de polarisation de la lumière dans le même sens et de la même quantité sensiblement qu'une solution de sucre de canne pure. La petite différence que l'on trouve correspond à la petite proportion de sucre réducteur signalée par la liqueur de Fehling.

Un pareil ensemble de caractères ne permet pas de douter qu'on ait réellement affaire à du sucre de canne, et cependant, en abandonnant la solution à l'évaporation spontanée, avec toutes les précautions convenables, on n'obtient aucune trace de cristallisation. La masse, en se desséchant, prend une apparence gommeuse et incristallisable qui semble contraster avec les caractères précédemment établis.

Pour obtenir facilement la cristallisation, il faut avoir recours au moyen suivant : Lorsque la solution est arrivée en consistance sirupeuse, on y ajoute de l'alcool à 36°, tant que le précipité qui se forme d'abord se redissout par l'agitation. Lorsque, par un léger excès d'alcool, le liquide a pris une teinte légèrement nébuleuse, on le place sous une cloche avec de la chaux, et on l'abandonne à lui-même. Par l'action de la chaux, l'alcool se concentre, et le sucre, devenant de moins en moins soluble, se sépare sous la forme cristalline qui lui est propre.

C'est ainsi que je suis parvenu à extraire le sucre cristallisable de la pêche, de l'abricot, de la prune de mirabelle, et de la plupart des fruits où son existence était regardée comme incompatible avec l'acidité de ces fruits.

La singulière anomalie que j'avais rencontrée dans le pouvoir rotatoire du jus de pommes et de poires, donnait un intérêt particulier à la recherche du sucre cristallisable dans ces fruits. L'opération était assez délicate, car l'examen par les réactifs indique toujours une proportion très-petite de ce sucre pour une quantité relativement considérable de sucre réducteur.

L'espèce de pomme sur laquelle j'ai opéré est la pomme de reinette d'Angleterre. J'avais reconnu, par la liqueur de Fehling, que 100 grammes de ces pommes, au moment où elles étaient détachées de l'arbre, renfermaient 2^{gr},19 de sucre cristallisable et 5^{gr},45 de sucre réducteur, ce qui correspond, pour la matière sucrée totale, à 28,7 du premier sucre pour 71,3 du second. J'avais reconnu, en outre,

que le pouvoir lévogyre du jus décoloré était beaucoup plus considérable que ne semblait l'indiquer la composition du sucre dans l'hypothèse du sucre de canne et du sucre interverti ; car, en admettant + 73°,8 pour le pouvoir rotatoire du premier sucre, j'étais obligé d'admettre — 74°,1 pour le pouvoir rotatoire du second.

Je soumis donc plusieurs centaines de ces pommes à la série d'opérations que je viens de décrire. L'action de la chaux à l'ébullition donna lieu, comme je pouvais le prévoir, à une coloration des plus intenses, mais la coagulation du saccharate ne s'en fit pas moins bien, et je pus, par des lavages réitérés, le débarrasser d'une grande partie de sa matière colorante. La décomposition de ce saccharate par l'acide carbonique me donna une solution excessivement foncée, qui eût exigé des masses énormes de charbon animal pour sa décoloration. J'eus recours au sous-acétate de plomb, ajouté avec ménagement dans la liqueur tant qu'il y détermina un précipité. Au terme où celui-ci cessa de se former, je filtrai, et je fis passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'excès de plomb. Je fis bouillir un moment, et c'est dans la liqueur concentrée au bain-marie jusqu'en consistance demi-sirupeuse que j'ajoutai le charbon animal. J'obtins alors un liquide très-peu coloré présentant les caractères suivants :

1° Examinée par la liqueur de Fehling avant et après l'inversion, il renfermait les proportions suivantes de sucre pour 100 centimètres cubes :

Sucre non réducteur, $C^{12}H^{11}O^{11}$.....	6,94
Sucre réducteur, $C^{12}H^{12}O^{12}$........	1,50

2° Observé dans l'appareil de M. Biot, dans un tube de 500 millimètres à la température de + 18° et à la teinte de passage, il donnait une déviation égale à + 24°.

En calculant le pouvoir rotatoire que devait présenter la solution dans l'hypothèse du sucre de canne et du sucre

interverti. je trouvai + 23°,75. En effet :

$$\left.\begin{array}{l} +73°,8 \times \dfrac{5\times 6,94}{100} = +25°,61 \\ -24°,89\times \dfrac{5\times 1,50}{100} = -\ \ 1°,86 \end{array}\right\} \text{résultante} = +23°,75.$$

L'accord qui règne ici entre la théorie et l'observation montre que, dans la pomme comme dans les autres fruits, la matière sucrée est encore constituée par un mélange de sucre de canne et de sucre interverti, et que l'anomalie présentée par le pouvoir rotatoire du jus observé directement tient à une circonstance accessoire et étrangère, sur laquelle on ne peut former, pour le moment, que des conjectures plus ou moins probables.

Pour obtenir le sucre cristallisé de la solution précédente, je n'ai eu qu'à concentrer celle-ci en consistance de sirop, à l'additionner d'alcool jusqu'à obtenir un léger trouble permanent par l'agitation, et à exposer le liquide filtré sous une cloche avec de la chaux. Au bout de plusieurs jours, j'ai vu se former des cristaux très-nets et très-brillants, dans lesquels j'ai pu reconnaître au microscope la forme qui caractérise le sucre de canne.

§ III. — Origine et transformation de la matière sucrée dans les fruits acides.

Toutes les expériences que j'ai rapportées jusqu'ici ont eu pour but d'établir que la matière sucrée qui existe dans la plupart des fruits acides est constituée, tantôt par du sucre interverti seul, comme dans le raisin, la cerise, la groseille, la figue, tantôt par un mélange de sucre de canne et de sucre interverti, comme dans l'abricot, la pêche, l'ananas, le citron, la prune, la framboise, etc.

Le sucre de canne étant jusqu'ici la seule substance connue qui puisse donner lieu au sucre interverti à pouvoir

rotatoire $= -26°$, il est naturel d'admettre que c'est lui qui se forme originairement dans les fruits, même dans ceux qui ne contiennent que du sucre interverti, le dernier sucre provenant alors de l'altération du premier sous l'influence des acides ou des ferments contenus dans le jus.

Mais il reste alors à rechercher l'origine du sucre de canne lui-même.

Parmi les substances que l'on trouve répandues dans l'organisme des végétaux, une des plus importantes est sans contredit l'amidon. La facilité avec laquelle l'amidon se change en sucre sous l'influence des acides ou de la diastase a conduit à la supposition bien naturelle que c'était lui qui engendrait la matière sucrée dans les fruits acides. Il est vrai que les procédés artificiels par lesquels on est parvenu à opérer ce changement n'ont jamais fourni que du sucre réducteur ou du glucose. Mais on peut objecter que le sucre de canne, en supposant qu'il se forme réellement, ne pourrait constituer qu'un produit intermédiaire et passager, la même cause qui change l'amidon en sucre ayant aussi pour effet de changer le sucre en glucose.

Cependant, si l'on considère que le glucose obtenu dans cette circonstance est du glucose *dextrogyre*, ayant un pouvoir rotatoire égal à $+ 53°$, tandis que celui qui dérive du sucre de canne est constamment *lévogyre*, et a un pouvoir rotatoire égal à $-26°$, on hésite à attribuer la même origine à deux sucres de constitution moléculaire aussi différente.

Quoique l'amidon existe dans la partie médullaire des tiges et de leurs ramifications, il est facile de reconnaître, soit à l'aide du microscope, soit par les réactifs chimiques, qu'il n'en existe aucune trace dans les fruits acides. C'est ainsi qu'en plaçant sur le champ du microscope une tranche de fruit récemment coupée et sur une partie de laquelle on a déposé une ou deux gouttes d'eau iodée, on n'aperçoit aucune trace de coloration bleue, aucune apparence parti-

culière rappelant la forme globuleuse et arrondie des grains d'amidon.

Mais si, après avoir exprimé la pulpe d'un fruit vert, on vient à verser dans le jus filtré et presque incolore qui en provient une petite quantité de solution d'iode, on peut remarquer que, non-seulement il n'apparaît pas de couleur bleue dans le liquide, mais que la couleur propre de l'iode disparaît progressivement jusqu'à un certain terme que l'on peut apprécier avec certitude et qui exprime la limite de son absorption. Ajoute-t-on préalablement de l'amidon au jus filtré, la couleur bleue de l'iodure d'amidon ne commence à paraître que lorsque la première affinité est satisfaite; en sorte que, s'il n'y a pas d'amidon dans la pulpe des fruits verts, il y a du moins un principe particulier qui absorbe l'iode avec plus d'énergie que lui, et qui forme d'ailleurs avec ce métalloïde un composé complétement incolore.

La rapidité avec laquelle l'iode est absorbé par cette matière particulière, et la facilité qu'on a de saisir avec certitude la limite de son absorption, permettent d'établir le dosage relatif de cette substance, soit dans les différents fruits comparés entre eux, soit dans un même fruit comparé aux diverses périodes de sa maturité.

Pour cela, on prend une solution d'iode pareille à celle qui sert pour les essais sulfhydrométriques et qui est formée, comme on sait, de 10 grammes d'iode pur et sec pour 1000 centimètres cubes ou un litre de liqueur. On prend d'un autre côté la solution de fruit préparée comme il a été dit pour les dosages d'acide et de sucre, et obtenue par l'épuisement de 100 grammes de pulpe à l'aide d'une quantité d'eau suffisante pour compléter un litre de liquide. On ajoute à 100 centimètres cubes de ce liquide clair et en général très-peu coloré, une petite quantité de solution d'amidon, et on y verse la teinture d'iode goutte à goutte à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, jusqu'à ce

qu'on voie apparaître la couleur bleue si intense de l'iodure d'amidon. Le nombre de divisions dépensées pour arriver à ce terme exprime en milligrammes la quantité d'iode absorbé dans les différents cas.

Ne connaissant pas l'équivalent de la substance qui précède ainsi l'amidon dans son action absorbante pour l'iode, je n'ai pu déterminer sa quantité pondérale et absolue, rapportée à 100 grammes des fruits mis en expérience, mais j'ai pu du moins comparer entre elles les quantités d'iode absorbées par le même poids de chacun d'eux, et établir ainsi le rapport qu'ils présentent au point de vue de cette matière particulière. Je ferai remarquer que, dans les fruits mûrs, cette matière est en si petite quantité, que l'iode absorbé est lui-même en proportion excessivement faible et qu'il n'y a aucune conclusion à tirer des différences observées, ces différences pouvant tenir tout simplement au plus ou moins de maturité des fruits.

Mais si, au lieu de mesurer l'absorption dans les différents fruits également ou à peu près également mûrs, on la détermine dans un même fruit pris aux diverses époques de sa maturité, on trouve alors des différences considérables et qui méritent d'être signalées. Ainsi, en examinant les groseilles blanches à six périodes successives, marquées par la couleur et la consistance de leurs baies, voici les nombres que l'on trouve comme exprimant l'iode absorbé par 100 grammes de ces baies dans les six périodes :

	gr
1° Baies très-vertes et très-dures	0,600
2° Baies vertes, légèrement blanchâtres, très-dures	1,080
3° Baies blanches, opaques, dures	0,660
4° Baies blanches, translucides	0,490
5° Baies presque mûres	0,130
6° Baies à peu près mûres	0,060

Ainsi, c'est vers la seconde période, à l'époque où les

baies, jusque-là vertes comme les feuilles elles-mêmes, commencent à prendre une teinte légèrement blanchâtre, que la matière qui absorbe l'iode est à son maximum dans les groseilles blanches. A partir de ce moment, sa quantité décroît d'une façon progressive et régulière jusqu'au terme de la maturité, où on peut la considérer comme étant sensiblement nulle. Voici, pour les six périodes précédentes, les proportions comparées d'acide, de matière sucrée et de matière absorbant l'iode. J'ai pensé qu'il y aurait quelque intérêt à mettre ces quantités en regard :

	Acide	Matière absorbant l'iode.	Sucre.
1°......	0,735	0,600	0,000
2°......	1,152	1,080	0,010
3°......	1,668	0,660	1,050
4°......	2,105	0,490	2,260
5°......	1,657	0,130	5,725
6°......	1,574	0,060	6,401

Des résultats analogues ont été obtenus sur le raisin, pris de même à diverses époques de sa maturité.

Deux conséquences me paraissent résulter de la comparaison de ces nombres. La première est que, pendant la maturation des fruits, la matière acide et la matière absorbant l'iode suivent toutes deux une marche analogue, et atteignent toutes deux un maximum au delà duquel leur proportion va sans cesse diminuant jusqu'à l'époque de la maturité. La seconde est que le sucre qui commence à paraître au moment où la matière absorbant l'iode a atteint son maximum, suit une marche précisément inverse de celle que suit cette substance, et que sa proportion va toujours croissant jusqu'à la maturité complète où elle est le plus abondante.

Il y a toutefois une remarque importante à faire en ce qui concerne la diminution des deux premières substances.

Dans les expériences que je viens de présenter, le résultat étant toujours rapporté à 100 grammes de fruit, il est clair que cette diminution n'est et ne peut être qu'une diminution relative. Elle n'indique donc pas nécessairement qu'une portion de ces substances ait été détruite ou transformée en composés nouveaux, à moins qu'il ne soit démontré que l'accroissement du sucre ou des autres principes est sans influence sur le résultat de l'observation.

Pour montrer que la diminution observée est une diminution réelle et absolue, j'ai cru devoir répéter les expériences précédentes sur un nombre déterminé de baies prises de même à diverses époques de la maturité. De cette manière le poids de substance sur lequel j'opérais était variable et progressif, mais l'augmentation de poids devenait indifférente par rapport aux deux substances en question, et leur dosage aux diverses périodes exprimait d'une manière réelle et absolue les variations que leurs quantités subissaient dans le fruit. Or les expériences ainsi faites ont constaté un résultat analogue au précédent, et je suis heureux de pouvoir dire que ce résultat est conforme à celui qu'a récemment obtenu un jeune chimiste, M. Famintzin, dans l'examen qu'il a fait des changements que subit la proportion d'acide pendant la maturation du raisin.

Ainsi donc, soit qu'on opère sur un poids constant de fruit, soit qu'on opère sur un nombre déterminé de baies, le résultat auquel on arrive est toujours le même : *toujours diminution progressive dans la quantité de la matière acide et de la matière absorbant l'iode, toujours augmentation proportionnelle dans la quantité de sucre jusqu'à l'époque de la maturité* (1).

---

(1) Dans les expériences qui précèdent, les baies ont été écrasées intégralement, et les graines elles-mêmes ont pris part à la composition du jus filtré. Or, j'ai reconnu que c'est précisément dans ces graines que se trouve le véritable siége de la matière absorbant l'iode, et que, pour un même

La matière absorbant l'iode a particulièrement fixé mon attention par la relation qu'elle offre avec la matière sucrée : aussi ai-je cherché à l'isoler et à en faire une étude plus approfondie à ce point de vue.

Après avoir exprimé et filtré une certaine quantité de jus de pommes vertes, j'y ai versé la teinture d'iode jusqu'à la limite d'absorption, et j'ai vu, en attendant quelques instants, qu'il se formait dans le mélange un précipité brun, dont le volume augmentait progressivement, à mesure qu'on prolongeait le contact et l'agitation. J'ai recueilli ce précipité sur un filtre et je l'ai lavé à grande eau jusqu'à ce que celle-ci n'entraînât plus rien de soluble. Par la dessiccation, j'ai obtenu une poudre amorphe, jaunâtre, représentant une combinaison de l'iode et de la matière en question.

Mon premier soin fut de voir si cette matière pouvait se changer en sucre par l'action de l'acide sulfurique étendu. Je m'assurai d'abord qu'elle n'avait par elle-même aucune action réductrice sur la liqueur de Fehling en la faisant bouillir pendant un quart d'heure avec de l'eau pure, et traitant ce réactif par le liquide obtenu. Je n'observai, en effet, aucun signe de réduction. Mais en ajoutant à l'eau un centième d'acide sulfurique et maintenant l'ébullition pendant le même temps, j'obtins un liquide qui réduisait la liqueur de Fehling, et qui fermentait au contact de la levûre de bière. Il s'était donc produit du sucre.

En examinant de plus près les propriétés de cette substance, je vis qu'elles avaient la plus grande analogie avec celles qui appartiennent au *tannin*, ou principe astringent des végétaux. On sait que le tannin abonde dans l'écorce et

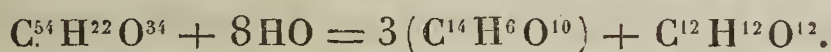
---

poids de graines pris à deux époques de la maturité, la quantité d'iode absorbé est très-différente.

Il résulte d'expériences comparatives faites sur un même poids de pepins de raisins pris à l'état vert et à l'état mûr, que la quantité d'iode absorbé a été deux fois plus considérable dans le premier cas que dans le second.

les feuilles de la plupart de nos arbres fruitiers; il n'y a donc pas lieu de s'étonner qu'on le retrouve dans la pulpe des fruits verts. Mais, en confondant sous le nom générique de *tannin* toutes les substances astringentes qui précipitent la gélatine et le perchlorure de fer, et qui forment des composés peu solubles avec plusieurs alcalis végétaux, on doit reconnaître qu'il en existe un grand nombre d'espèces entièrement différentes sous le rapport de la composition chimique et des autres caractères.

Or la composition et les métamorphoses chimiques auxquelles ce principe est assujetti ne sont connues d'une manière certaine que pour le tannin de la noix de galle. On sait que ce tannin, soumis à l'action des acides étendus, se dédouble en acide gallique et en glucose, d'après la formule suivante, établie par Strecker :



$$C^{54}H^{22}O^{34} + 8HO = 3(C^{14}H^{6}O^{10}) + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Mais rien ne prouve que les autres tannins se comportent d'une manière analogue. Et, si l'on devait admettre que c'est en effet du tannin contenu dans les fruits verts que dérive la matière sucrée que l'on trouve dans les fruits mûrs, il faudrait admettre, en même temps, ou que ce tannin n'a pas la même composition que celui de la noix de galle, ou que son changement en sucre se fait d'après une équation complétement différente; car jamais on ne trouve dans les fruits une quantité d'acide gallique pareille à celle qu'exige ce doublement.

Quoi qu'il en soit, j'ai voulu combler une lacune de la curieuse expérience de Strecker, et déterminer le pouvoir rotatoire du glucose produit par le tannin de la noix de galle. L'opération a porté sur 50 grammes de tannin pur, préparé par le procédé de M. Pelouze. J'ai introduit ce tannin dans un ballon avec 50 grammes d'acide sulfurique concentré et 450 grammes d'eau distillée. J'ai porté le mé-

lange à une température voisine de $+90^\circ$, et je l'y ai maintenu pendant trois jours, au bout desquels j'ai laissé refroidir et filtré la liqueur. Le dépôt d'acide gallique resté sur le filtre pesait, après dessiccation, 35 grammes environ. Quant au liquide noir qui avait passé au travers du filtre, je l'ai saturé d'abord par du carbonate de plomb, puis traité par l'acétate neutre de la même base, employé en léger excès. Filtré après ces deux traitements, il était incolore comme de l'eau, mais il a repris de la couleur pendant la concentration au bain-marie. J'ai précipité l'excès de plomb par un courant d'acide sulfhydrique; j'ai fait bouillir la liqueur et je l'ai agitée avec une masse de noir animal. Elle est sortie de ce dernier traitement complétement incolore, transparente et suffisamment concentrée pour l'observation. Elle ne donnait d'ailleurs aucune coloration par les persels de fer.

J'ai établi le dosage du sucre par le double procédé de la fermentation et de la liqueur de Fehling, et j'ai observé la déviation à l'aide du polarimètre. Voici les données de l'expérience :

100 centimètres cubes de liquide contenaient $5^{gr},538$ de sucre réducteur $C^{12}H^{12}O^{12}$. (Le dosage par fermentation a donné $5^{gr},30$.) Ce liquide, observé dans un tube de 3 décimètres, à la teinte de passage et à la température de 21°, a donné une déviation vers la droite égale à $+9^\circ$.

$$D = a\frac{V}{pl} = +9^\circ \frac{100}{3 \times 5,538} = +54^\circ,1.$$

Par conséquent, le glucose qui se produit dans l'expérience de Strecker, lorsqu'on change le tannin de la noix de galle en acide gallique et en sucre, est du glucose dextrogyre, identique par son pouvoir rotatoire à celui que produit l'amidon lui-même, quand on le traite par l'acide sulfurique ou la diastase.

Reste alors à savoir si le tannin qui existe dans les fruits donne un sucre identique à celui de la noix de galle.

J'ai cherché à élucider cette question en préparant une très-grande quantité de la matière astringente iodée, et en répétant sur elle l'expérience de Strecker. L'opération a porté sur 50 grammes. La solution finale renfermait $5^{gr},50$ de sucre réducteur pour 100 centimètres cubes. Observée dans un tube de 3 décimètres, à la teinte de passage et à la température de 15°, elle a donné une déviation égale à + 8°.

La formule

$$D = a \frac{V}{pl}$$

donne + 53° pour le pouvoir rotatoire du sucre réducteur qu'elle renferme, ce qui assimile ce sucre à celui du tannin de la noix de galle et de l'amidon préparé artificiellement.

Quant à la composition et aux caractères de la combinaison iodée, voici ce que m'ont appris l'observation et l'expérience :

Elle est jaune, pulvérulente, insoluble dans l'eau, l'alcool et les principaux menstrues. Chauffée, elle laisse dégager d'abord des vapeurs violettes d'iode, puis elle se consume lentement et difficilement en laissant une très-petite quantité de cendres dont le poids ne s'élève pas au delà de 3 pour 100.

Le dosage de l'iode, établi par deux procédés différents sur la matière séchée à 100°, a donné deux nombres assez rapprochés l'un de l'autre dont la moyenne est de 16,17 pour 100.

L'azote s'y trouve en quantité excessivement faible, car sa proportion ne va pas même à un demi-centième.

Quant au carbone et à l'hydrogène, leur proportion a été déterminée par les procédés ordinaires de l'analyse or-

ganique. En voici les résultats :

	I.	II.	Moyenne.
Carbone	42,8	43,2	43,0
Hydrogène.......	3,1	3,5	3,3

On peut remarquer que le rapport qui existe entre ces deux substances est à peu de chose près le même que celui qu'elles présentent dans le tannin de la noix de galle ; et on peut remarquer, en outre, que 16 centièmes d'iode, signalés par l'analyse, correspondent assez exactement à une combinaison qui serait formée par un équivalent de chacun des deux corps.

L'identité parfaite entre le glucose d'amidon et le glucose de tannin me conduit à parler des expériences faites sur le fruit du bananier.

Expériences sur le fruit du bananier. — J'ai déjà insisté sur cette circonstance que les fruits acides ne renferment pas d'amidon, même à l'état vert, mais qu'on y trouve en grande quantité une matière astringente qui disparaît peu à peu avec le progrès de la maturité.

Or le fruit du bananier offre cette particularité remarquable que, pris au début de sa végétation, c'est-à-dire quand il ne contient encore que des traces pour ainsi dire insaisissables de matière sucrée, il renferme tout à la fois beaucoup de tannin et beaucoup d'amidon.

M. Brongniart a bien voulu, à la recommandation de M. Balard, mettre à ma disposition un certain nombre de bananes prises dans la grande serre du Jardin des Plantes, et détachées de l'arbre à diverses périodes de la maturité. J'ai pu suivre ainsi les changements qui s'accomplissaient dans le fruit, au point de vue du tannin, de l'amidon et du sucre. Et il m'a été facile de reconnaître que les deux premiers principes diminuaient d'une manière progressive et simultanée, à mesure qu'augmentait au contraire la proportion de la matière sucrée. On pouvait donc rapporter à

l'un comme à l'autre principe l'origine du sucre qui existait en abondance dans le fruit mûr, et cette circonstance donnait un nouveau degré d'intérêt aux expériences faites en vue de déterminer la nature précise du sucre.

En ayant recours aux méthodes précédemment signalées, j'ai reconnu qu'à toutes les périodes de la végétation la matière sucrée était constituée à peu près exclusivement par du sucre de canne. L'action directe sur la liqueur de Fehling était toujours si faible, que la proportion de sucre réducteur à laquelle elle correspondait, était véritablement inappréciable, et l'action sur la lumière polarisée se rapportait toujours assez exactement à celle que devait exercer dans les mêmes conditions une solution de sucre de canne pur.

Toutefois, je dois signaler ici une observation qui n'est pas sans intérêt : Les bananes des opérations précédentes se rapportaient à des périodes différentes de la maturité; mais aucune d'elles ne correspondait à l'état de maturité complète. Ne pouvant attendre l'époque encore éloignée où celle-ci devait avoir lieu, j'eus l'idée d'opérer sur des bananes mûries artificiellement, en dehors de l'action végétative de l'arbre dont elles avaient été détachés. Ces bananes étaient complétement jaunes; leur parenchyme intérieur était mou et comme pultacé. On n'y retrouvait plus que des traces presque insensibles d'amidon et de tannin; la matière sucrée, au contraire, y existait en quantité considérable (15 pour 100).

Mais ce qui est surtout digne de remarque, c'est que cette matière sucrée, au lieu d'être constituée par du sucre de canne à peu près pur, comme dans les cas précédents, était formée par un mélange de 35 pour 100 de sucre de canne et 65 pour 100 de sucre interverti. Le jus ne présentait d'ailleurs aucune acidité.

C'est un fait qui m'avait déjà frappé dans des expériences antérieures sur certains fruits examinés longtemps après

19.

qu'ils avaient été détachés de l'arbre. J'avais été surpris de voir que la proportion de sucre interverti s'y trouvait élevée bien au delà de ses proportions ordinaires, comme si cette espèce de sucre était la seule qui pût se produire en dehors des forces vitales et végétatives. Les expériences sur le fruit du bananier m'ont frappé bien plus encore par le contraste qu'elles offraient avec le défaut d'acidité de son suc, et par l'impossibilité où je me suis trouvé d'expliquer par cette cause l'altération considérable qui s'était produite. Je me propose, pour confirmer mes idées sur ce point, d'analyser les bananes du Jardin des Plantes, lorsqu'elles seront parvenues à leur entière maturité.

Quoi qu'il en soit, l'exemple du bananier montre que dans les fruits l'amidon peut se transformer en sucre de canne et en sucre interverti. bien que, par nos moyens artificiels, nous ne puissions jamais en obtenir autre chose que le sucre de raisin à pouvoir rotatoire dextrogyre. Et s'il existait dans les fruits à l'état vert, il n'y aurait pas à douter qu'il ne fût la véritable origine de la matière sucrée qui s'y développe.

Quant à la théorie qui ferait remonter cette origine au tannin, quoiqu'on ne puisse encore la présenter qu'avec une extrême réserve, on peut la résumer du moins dans les trois faits suivants :

1° Les fruits verts renferment une quantité considérable d'une matière astringente qui n'existe pas dans les fruits mûrs.

2° Le dosage successif de cette matière astringente aux diverses époques de la maturité du fruit, montre qu'elle décroît progressivement à mesure que s'élève la proportion de la matière sucrée.

3° En isolant cette matière astringente et la soumettant à l'action combinée de la chaleur et de l'acide sulfurique étendu, on la transforme en un sucre réducteur et fermentescible.

Transformation de la matière sucrée. — Je me propose de rechercher maintenant ce que devient la matière sucrée dans le fruit, et comment elle peut se dénaturer par les mêmes causes qui ont amené sa production et son développement.

Le sucre qui se forme originairement dans le fruit étant, d'après les considérations qui précèdent, le sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$, il est évident que ce sucre doit subir l'influence de tous les principes au milieu desquels il se trouve placé. Parmi ces principes, il en est deux qui ont la propriété de l'intervertir, c'est-à-dire de le changer en sucre incristallisable $C^{12}H^{12}O^{12}$: ce sont la *matière acide* et le *ferment*.

L'action inverse des acides sur le sucre de canne est depuis longtemps connue; mais on n'a pas cherché à donner la mesure de cette action dans les différents acides du règne minéral et organique, et surtout on n'a pas apprécié les conditions qui peuvent l'exalter ou l'affaiblir.

J'ai fait, à ce sujet, quelques expériences dont je vais rapporter les résultats, parce qu'ils pourront me permettre d'expliquer certaines anomalies que j'ai déjà eu occasion de signaler touchant la proportion de sucre de canne, comparée à l'acidité des fruits.

J'ai préparé avec les acides tartrique, citrique, acétique et sulfurique des solutions telles que, sous le même volume, elles saturaient exactement la même quantité d'eau de baryte. 100 centimètres cubes de chacune de ces solutions contenaient :

	gr
Acide sulfurique, SO^3HO	10,00
Acide tartrique, $C^8H^6O^{12}$...........	15,30
Acide citrique, $C^{12}H^8O^{14}$.............	14,28
Acide acétique, $C^4H^4O^4$.............	12,24

Or, en faisant quatre mélanges avec $0^{gr},50$ de sucre de canne, 2 centimètres cubes de chacune des solutions acides

et 50 centimètres cubes d'eau, et maintenant ces quatre mélanges à la température du bain-marie pendant dix minutes, la proportion en centièmes de sucre de canne interverti dans les quatre mélanges se trouvait représentée par les nombres suivants :

Dans le mélange d'acide sulfurique....	46,50 pour 100.	
» d'acide tartrique.....	24,95	»
» d'acide citrique......	21,96	»
» d'acide acétique.....	5,25	»

Dans ces quatre cas, le rapport de l'acide au sucre était inférieur à celui des équivalents, car il n'y avait guère que $\frac{3}{4}$ d'équivalent d'acide pour 1 équivalent de sucre. Quant au rapport de l'acide à l'eau, il était de $\frac{1}{250}$ pour l'acide sulfurique, de $\frac{1}{166}$ pour l'acide tartrique, de $\frac{1}{175}$ pour l'acide citrique et de $\frac{1}{204}$ pour l'acide acétique.

Dans une seconde série d'essais, j'ai augmenté la proportion de sucre et diminué au contraire la proportion d'eau. J'ai formé quatre mélanges avec 2 grammes de sucre, 2 centimètres cubes de chacune des solutions acides, et 20 centimètres cubes d'eau. Je n'avais plus ici qu'un tiers d'équivalent de chaque acide pour un équivalent de sucre; mais le degré de dilution de ces acides était beaucoup moindre que dans la série précédente. Il était de $\frac{1}{100}$ pour l'acide sulfurique, de $\frac{1}{66}$ pour l'acide tartrique, de $\frac{1}{70}$ pour l'acide citrique, et de $\frac{1}{81}$ pour l'acide acétique. Voici les nombres qui expriment les centièmes de sucre qui ont été intervertis

dans chacun de ces quatre mélanges :

Mélange d'acide sulfurique......	100,00	pour 100.
» d'acide tartrique.......	59,38	»
» d'acide citrique........	39,58	»
» d'acide acétique.......	7,54	»

Enfin, dans une troisième série d'expériences, j'ai diminué encore la proportion d'eau, tout en laissant subsister le même rapport entre l'acide et le sucre. L'opération a porté sur 2 grammes de sucre pour 2 centimètres cubes de chacune des liqueurs acides et 10 centimètres cubes d'eau. Par conséquent, l'acide sulfurique se trouvait étendu au $\frac{1}{50}$, l'acide tartrique au $\frac{1}{33}$, l'acide citrique au $\frac{1}{35}$, et l'acide acétique au $\frac{1}{40}$. Voici les nouveaux résultats obtenus :

Mélange d'acide sulfurique......	100,00	pour 100.
» d'acide tartrique.......	60,90	»
» d'acide citrique........	55,20	»
» d(acide acétique.......	10,78	»

Les conséquences qu'on peut tirer de ces expériences sont les suivantes :

1° L'action des acides vis-à-vis du tournesol et de l'eau de baryte n'est nullement en rapport avec celle qu'ils exercent vis-à-vis du sucre de canne. En prenant des quantités équivalentes de divers acides et les faisant agir sur une même quantité de sucre dans les mêmes conditions de concentration et de température, on obtient des proportions de sucre interverti qui diffèrent selon la nature des acides employés. L'acide sulfurique intervertit plus énergiquement que l'acide tartrique, celui-ci plus énergiquement que l'acide citrique; l'acide acétique n'intervertit que dans une mesure très-faible et très-limitée.

2° L'action exercée par un même acide est excessive-

ment variable, selon le degré de dilution qu'il présente. Une partie d'acide sulfurique au $\frac{1}{100}$ intervertit complétement à l'ébullition 10 parties de sucre de canne en poids, tandis qu'une partie du même acide étendu de 250 parties d'eau n'intervertit guère qu'une seule partie de sucre de canne dans les mêmes conditions.

De même l'acide tartrique n'intervertit que le tiers de son poids de sucre quand il est étendu de 166 parties d'eau, tandis qu'il en intervertit une quantité douze fois plus considérable, quand il se trouve concentré au $\frac{1}{66}$.

Il s'agit de voir maintenant comment on peut faire l'application de ces principes aux proportions relatives d'eau, d'acide et de matière sucrée existant dans les fruits. Voici d'abord le tableau où ces proportions sont mises en regard, en représentant le poids de l'acide par 1 :

	Proportion d'eau p. 1 d'acide.	Équivalent de sucre p. 1 équival. d'acide	Sucre de canne pour 100 de mat. sucrée.
Figues violettes du Midi...	1435	83,3	»
Poires de Saint-Germain...	726	31,2	4,11
Pommes de calville.......	365	10,1	6,88
Poire (Madeleine)........	308	11,2	8,67
Raisin (venu en serre)....	221	22,2	»
Pommes de reinette grise..	204	16,1	20,85
Oranges................	199	7,9	49,13
Raisin conservé.........	198	16,6	»
Raisin nouveau..........	155	6,9	»
Fraise (Collina d'Ehrhardt).	151	8,4	55,96
Ananas (Monserrat)......	147	10,1	85,14
Bigarreaux.............	146	5,6	»
Cerises................	132	6,2	»
Pêches.................	123	1,0	46,20
Fraises (Princesse royale).	122	3,2	»

	Proportion d'eau p. 1 d'acide.	Equivalents de sucre p. 1 équival. d'acide.	Sucre de canne pour 100 de mat. sucrée.
Prunes (reine-Claude)....	75	1,9	22,12
Prunes (mirabelle)..... .	68	2,7	60,44
Framboises	64	2,2	27,81
Groseilles.	52	1,6	»
Abricots......	46	1,9	68,77
Raisin vert..............	37	0,3	»
Citron............... .	20	0,1	27,89

En ne considérant que le citron et la figue qui occupent les extrémités opposées du tableau, on voit tout de suite que l'acide, même en ayant égard à son état de dilution et à sa proportion comparée à celle du sucre, ne peut en aucune façon rendre compte de l'état de la matière sucrée dans ces fruits.

Dans le citron, qui nous représente une solution d'acide citrique au $\frac{1}{20}$ et dans lequel pour 1 équivalent d'acide on ne trouve guère que $\frac{1}{20}$ d'équivalent de sucre, l'observation montre que plus du quart de la matière sucrée (27,89 pour 100) est à l'état de sucre de canne.

Au contraire, dans la figue, où l'état de dilution de l'acide est véritablement considérable, puisqu'il est de près de $\frac{1}{1500}$, et où 1 seul équivalent d'acide se trouve en présence de plus de 83 équivalents de sucre, nous sommes tout surpris de voir que toute la matière sucrée est à l'état de sucre interverti. Il est vrai qu'on ne connaît pas la nature de l'acide qui existe dans la figue; mais en supposant à cet acide la même énergie qu'à l'acide sulfurique lui-même, ce

qui n'est pas présumable, on n'arriverait pas encore à expliquer l'effet considérable observé dans la figue. Nous avons vu, en effet, que l'acide sulfurique, pris à un état de concentration 7 fois plus grand $\left(\frac{1}{250}\right)$, et mis en présence d'une quantité de sucre 60 fois plus petite ($1\frac{1}{3}$ équivalent), n'intervertissait que la moitié de ce sucre ou 46,50 pour 100.

Les considérations relatives à l'acide, à son état de dilution, à sa proportion comparée à celle du sucre, sont donc insuffisantes pour expliquer la transformation du sucre de canne dans les fruits. Si les deux exemples que je viens de citer ne suffisaient pas pour établir cette proposition, on en trouverait une nouvelle preuve dans la comparaison des nombres obtenus par les fruits intermédiaires. Ainsi dans l'abricot, la pêche, l'ananas, la prune de mirabelle qui contiennent une proportion très-considérable de leur matière sucrée à l'état de sucre de canne, il y a tout à la fois plus d'acide et un acide plus concentré que dans les diverses espèces de poires et de pommes qui ne contiennent que très-peu de sucre de canne, ou dans les diverses espèces de cerises et de raisins qui n'en contiennent aucune trace.

Mais on peut démontrer, par des expériences directes pratiquées sur les fruits eux-mêmes, combien est faible l'influence de l'acide pour intervertir le sucre de canne qu'ils contiennent quand on observe la réaction dans les conditions de température ordinaire.

Que l'on prenne du jus de citron récemment exprimé et parfaitement filtré, et qu'après avoir titré l'acide et les sucres qu'il renferme, on l'abandonne dans une enceinte dont la température soit en moyenne de 18° à 20°, les changements qu'on observe dans la proportion relative des deux sucres sont presque insensibles. Voici les résultats d'une expérience pratiquée sur un suc de citron qui conte-

nait 6,50 pour 100 d'acide citrique :

	Sucre réducteur.	Sucre non réducteur.	Sucre total.
Au moment même de l'expression.	1,44	0,60	2,04
Au bout de 2 jours.............	1,47	0,57	2,04
» de 4 jours............	1,50	0,53	2,03
» de 8 jours............	1,51	0,52	2,03
» de 10 jours...........	1,38	0,51	1,89
» de 12 jours...........	1,06	0,50	1,56

Ainsi, malgré la présence de cette énorme proportion d'acide citrique (6,50 pour 100), le sucre de canne ne s'intervertit que d'une manière très-lente et pour ainsi dire insensible. C'est à peine si, au bout de huit jours, le sucre ainsi transformé s'élève au huitième du sucre de canne primitif. Mais ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que cette transformation, si faible qu'elle soit, ne peut même pas être rapportée à l'acide citrique. En saturant, à l'aide de la craie, le jus de citron récemment exprimé, et détruisant ainsi l'action interversive qu'il est susceptible d'exercer comme acide libre, on observe un décroissement exactement pareil dans la proportion du sucre de canne. Voici les nombres :

	Sucre réducteur.	Sucre non réducteur.	Sucre total.
Jus de citron, saturé et filtré.....	1,29	0,60	1,89
Au bout de 2 jours.............	1,32	0,57	1,89
» de 4 jours............	1,36	0,52	1,88
» de 8 jours............	1,21	0,52	1,73
» de 10 jours...........	1,14	0,51	1,65
» de 12 jours...........	1,00	0,50	1,50

Il n'est donc pas possible de rapporter à l'acide citrique, agissant comme acide libre, la transformation qu'éprouve le sucre de canne dans le jus de citron. Et, comme le citron est de beaucoup le plus acide et le moins sucré de tous les

fruits, ce qui est vrai pour lui doit l'être également et à plus forte raison pour tous les autres.

Je n'ai pas voulu cependant établir cette conséquence d'une manière aussi générale sans l'avoir vérifiée par quelques autres exemples.

La première expérience de vérification m'a été fournie par l'abricot, qui, malgré l'acidité très-prononcée de son jus, renferme, ainsi que nous l'avons dit, plus des deux tiers de sa matière sucrée à l'état de sucre de canne. En abandonnant à lui-même et à la température ordinaire le jus étendu qui avait servi au dosage de l'acide et des sucres, je n'ai trouvé, au bout de douze heures, aucune différence appréciable dans la proportion relative des deux sucres. J'ai même pu concentrer la solution au bain-marie, et réduire son volume de plus de moitié sans altérer le rapport entre le sucre de canne et le sucre interverti. Je trouvais encore, après l'opération, 64,55 du premier sucre pour 35,45 du second.

L'orange m'a fourni un résultat analogue : le jus étendu a pu être concentré au bain-marie, et réduit au dixième de son volume sans que le rapport des deux sucres en fût sensiblement modifié. La proportion de sucre de canne, qui était primitivement de 49,13 pour 100, est descendue à 47,22 pour 100 après l'opération.

Enfin, dans le jus très-étendu de la prune de reine-Claude, où la matière sucrée se trouvait constituée par 22,56 de sucre de canne et 77,44 de sucre interverti, j'ai retrouvé, après la concentration au bain-marie et la réduction du volume au cinquième, le rapport de 22,12 et de 77,88. La différence est véritablement insignifiante.

Il paraît donc évident, d'après cela, que l'acide qui existe dans les fruits n'est pas la véritable cause de la transformation du sucre de canne en sucre interverti, et que, s'il contribue à cette transformation, ce n'est jamais que dans une mesure très-faible et très-limitée.

On peut objecter, il est vrai, que le rapport sur lequel je me fonde pour établir ce résultat est applicable au cas des fruits mûrs seulement, et qu'il est loin d'être le même dans les fruits verts ou dans les fruits considérés aux diverses périodes de leur maturité. En effet, les expériences dont j'ai rapporté plus haut les résultats, nous apprennent que, pendant la maturation des fruits, l'acide et le sucre suivent une progression inverse, et que, dans les groseilles comme dans le raisin, il existe une période de la maturation où l'on trouve 4 équivalents d'acide en présence d'un seul équivalent de sucre. Il serait donc possible qu'à ce moment de la végétation les proportions relatives des deux principes fussent celles qui conviennent à une inversion complète du sucre. Mais il ne faut pas perdre de vue qu'à partir de ce moment la proportion d'acide va toujours diminuant, tandis que celle du sucre augmente sans cesse. Les circonstances deviennent donc de moins en moins favorables à l'inversion jusqu'à l'époque de la maturité où nous savons que l'action est nulle ou insignifiante. Tout le sucre qui s'est formé dans cette dernière période devrait donc être à l'état de sucre de canne ; l'expérience prouve, au contraire, qu'il est tout entier à l'état de sucre interverti.

Ainsi, de quelque côté qu'on envisage la question, on arrive toujours à cette conséquence que l'action de l'acide ne suffit pas pour expliquer l'inversion du sucre de canne dans les fruits. Mais alors à quelle cause faut-il rapporter cette altération ?

L'action que possèdent certains ferments d'intervertir le sucre de canne est incontestable. Les travaux récents de M. Berthelot nous ont dévoilé l'existence, dans la levûre de bière, d'un ferment particulier qu'il a appelé *ferment glucosique,* et qui est caractérisé précisément par la propriété de changer le sucre de canne en glucose. Ce ferment, qui est soluble dans l'eau froide, est complétement distinct du ferment *alcoolique* qui y est insoluble, et il n'est pas dou-

teux qu'il ne se retrouve également dans la pulpe des fruits acides, et d'une manière générale qu'il ne constitue une sécrétion de toutes les matières azotées jouant le rôle de ferment.

Parmi les expériences que j'ai pu faire pour connaître la part d'influence que l'acide et le ferment exercent respectivement sur la matière sucrée des fruits, je citerai les deux suivantes qui m'ont frappé par la netteté de leurs résultats :

200 centimètres cubes de jus de pêche parfaitement filtré ont été partagés en deux parties égales : à l'une de ces parties, j'ai ajouté 400 centimètres cubes d'alcool rectifié à 90° ; à l'autre partie j'ai mêlé 400 centimètres cubes d'un lait de carbonate de chaux assez riche pour saturer tout l'acide libre de la pêche.

Après une demi-heure de contact et d'agitation, j'ai filtré les deux mélanges. Dans le premier, l'acide était libre d'agir, mais le ferment était frappé d'impuissance ; dans le second, l'acide était complétement saturé, mais le ferment conservait sa plénitude d'action.

Or voici l'état des deux solutions et les changements qui s'y sont opérés :

Au moment de la filtration, toutes deux étaient parfaitement limpides ; toutes deux aussi renfermaient la même proportion de sucre de canne et de sucre interverti.

Le lendemain, après vingt-quatre heures d'exposition à une température de 30°, le mélange alcoolique présentait exactement la même apparence : les deux sucres s'y retrouvaient en même quantité et en même proportion. Au contraire, le mélange qui avait subi l'action du carbonate de chaux présentait une modification profonde : il était devenu trouble et filant comme du blanc d'œuf ; et, ce qui est surtout digne de remarque, toute la matière sucrée qu'il renfermait encore était à l'état de sucre interverti.

Une différence aussi essentielle ne permettait pas de douter que le ferment soluble eût une action beaucoup plus

marquée que l'acide pour intervertir le sucre de canne qui se trouve dans les jus de fruits.

Quant au mélange alcoolique, j'ai continué à doser les deux sucres à des époques de plus en plus éloignées de sa préparation, et j'ai été surpris de voir que, même au bout de deux mois, et malgré la présence de l'acide libre, leur proportion se trouvait à peine modifiée. C'est une nouvelle preuve de la faible influence des acides, surtout quand ils agissent en solution très-étendue.

A côté de ces expériences, je dois en rapporter d'autres qui montrent également jusqu'à quel point le ferment glucosique peut agir sur le sucre cristallisable des fruits.

Nous avons dit que le jus d'abricot filtré, qui renferme tout à la fois de l'acide et du sucre de canne, pouvait être conservé impunément pendant un temps assez long sans que la proportion de celui-ci parût diminuer d'une manière sensible. Au bout de douze heures, la proportion de ce sucre était descendue de 68,77 à 64,55.

Cependant si, après avoir épuisé une petite quantité de levûre de bière par l'eau froide, on ajoute au jus d'abricot précédent une quantité même très-petite de cette solution filtrée, on ne retrouve plus, au bout de douze heures, la moindre trace de sucre de canne. Il n'y a pas eu de fermentation; mais tout le sucre de canne a été changé en sucre interverti.

Si, au lieu d'employer la solution filtrée obtenue par le traitement de la levûre de bière, on emploie la solution filtrée obtenue par le traitement d'une graine quelconque, de la graine de groseille par exemple, on obtient un résultat analogue au précédent, quoique moins énergique. Après avoir écrasé des graines de groseilles et les avoir épuisées par l'eau froide, j'ai filtré la solution et je l'ai introduite en petite quantité dans le jus d'abricot de la précédente opération. Au bout de douze heures, une portion très-notable du sucre cristallisé se retrouvait à l'état de sucre interverti.

Je dois faire remarquer ici que, dans le cas de la levûre de bière, comme dans le cas de la graine de groseilles, l'action s'exerce dans les conditions de température ordinaire, tandis que l'action des acides, dans les expériences que j'ai rapportées plus haut, s'était accomplie à une température élevée, toujours supérieure à celle qui préside à la végétation des fruits.

Maintenant, de ce qu'en épuisant une graine par l'eau froide on en extrait une substance capable d'intervertir le sucre de canne, cela ne veut pas dire que le ferment qui intervertit le sucre dans les fruits acides provienne nécessairement de la graine. On ne peut rien affirmer encore sur la nature et le véritable siége de ce ferment. Je me bornerai pour ma part à présenter les remarques suivantes qui ne sont pas sans intérêt :

Les fruits qui contiennent toute leur matière sucrée à l'état de sucre interverti, sont précisément ceux où la graine nage librement au milieu même de la pulpe. Exemple : le *raisin*, la *groseille*, la *figue*.

Les fruits qui présentent la plus forte proportion de sucre de canne non interverti sont au contraire ceux où la graine se trouve séparée de la pulpe par un endocarpe très-consistant, par un noyau osseux. Exemple : la *pêche*, l'*abricot*, *les différentes espèces de prunes*.

Les fruits qui ne renferment qu'une petite quantité de sucre de canne, pour une proportion relativement plus considérable de sucre interverti, sont ceux où l'endocarpe, sans devenir osseux comme dans le cas précédent, acquiert cependant la consistance d'un cartilage plus ou moins résistant. Exemple : *les différentes espèces de pommes et de poires*.

Je me borne à signaler ces remarques sans prétendre en déduire une théorie positive sur l'action de la graine. Mais j'insiste sur ce point que les considérations tirées, soit de la nature de l'acide, soit de sa proportion, soit de l'état de

dilution dans lequel il se trouve, sont complétement insuffisantes pour expliquer les phénomènes d'inversion que présente la matière sucrée dans le fruit mûr.

RÉSUMÉ.

D'après les expériences que j'ai consignées dans ce travail et les considérations dont j'ai fait suivre leurs résultats, on peut établir les conclusions suivantes touchant la nature, l'origine et la transformation de la matière sucrée dans les fruits :

I. Le sucre qui se forme originairement dans les fruits acides est le sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$, identique par ses propriétés et son pouvoir rotatoire avec celui qu'on extrait de la canne ou de la betterave.

II. Pendant la maturation des fruits, ce sucre subit une influence particulière et se change peu à peu en sucre interverti $C^{12}H^{12}O^{12}$, identique par ses propriétés et son pouvoir rotatoire avec celui qu'on obtient par l'action des acides ou du ferment glucosique sur le sucre de canne.

III. Lorsqu'on examine la matière sucrée à l'époque de la maturité complète, on la trouve différemment constituée suivant les fruits où on l'observe. Tantôt elle se compose de sucre interverti pur et simple, comme dans le *raisin*, la *groseille*, la *figue*; tantôt elle renferme un mélange en proportions variables de sucre de canne et de sucre interverti, comme dans l'*ananas*, l'*abricot*, la *pêche*, la *prune*, etc.

IV. La cause qui préside à ces différences n'est pas, comme on pourrait le croire, l'acidité des fruits. L'expérience montre que les acides organiques, en raison de leur proportion relative, de leur état de dilution, de la faible température à laquelle ils agissent, n'ont qu'une légère action pour intervertir le sucre de canne en présence duquel ils se trouvent. Aussi n'existe-il aucun rapport entre l'acidité des fruits et l'altération que présente leur matière sucrée. Le *citron*, dont l'acidité est excessive, offre plus du

quart de sa matière sucrée à l'état de sucre de canne, tandis que la *figue*, qui est à peine acide, présente la totalité de la sienne à l'état de sucre interverti. De même, on trouve jusqu'à 70 pour 100 de sucre de canne dans la matière sucrée de l'abricot, de la pêche, de la prune de mirabelle, tandis qu'on n'en trouve pas trace dans le raisin et la cerise, où l'analyse constate une acidité beaucoup moindre.

V. Les différences que présente la proportion relative des deux sucres paraissent tenir à l'influence d'une matière azotée, jouant le rôle d'un ferment glucosique analogue à celui que M. Berthelot a extrait récemment de la levûre de bière. En écrasant la graine de groseilles et la traitant par l'eau froide, on obtient un liquide qui intervertit à froid le sucre de canne contenu dans les jus de fruit.

VI. L'influence comparée de l'acide et du ferment se trouve rendue manifeste par deux expériences parallèles faites sur un même jus de fruit : l'une, dans laquelle on précipite le ferment par l'alcool; l'autre, dans laquelle on neutralise l'acide par le carbonate de chaux. Dans la première, la matière sucrée subsiste pendant un temps très-long sans modification sensible. Dans la seconde, au contraire, elle est totalement transformée, même au bout de vingt-quatre heures.

La même conséquence résulte encore des expériences faites sur le fruit du bananier. A quelque période de la végétation qu'on examine son suc, on n'y trouve aucune trace d'acide libre. Et cependant on trouve, dans les bananes mûries artificiellement, près des deux tiers de la matière sucrée à l'état de sucre interverti.

VII. Il existe, entre le sucre de canne et le sucre interverti, une affinité tellement étroite, que ce n'est qu'avec beaucoup de peine qu'on parvient à les séparer l'un de l'autre. C'est ainsi que le sucre de canne perd sa faculté de cristalliser, quand il se trouve en présence d'une proportion même très-petite de sucre interverti. C'est ainsi encore

que le protoxyde de plomb, qui agit très-différemment sur les deux sucres à l'état isolé, exerce la même action sur eux quand ils se trouvent à l'état de mélange.

VIII. Le procédé qui réussit le mieux pour isoler le sucre de canne des fruits qui en contiennent, est celui que M. Peligot a indiqué pour l'analyse des mélasses, et qui consiste à former un saccharate de chaux que l'on sépare par l'ébullition et qu'on décompose ensuite par un courant d'acide carbonique. Toutefois, on n'arrive à obtenir ce sucre à l'état cristallisé et en quantité sensible qu'autant qu'on a soin de répéter les traitements à la chaux et de rendre alcoolique la solution sirupeuse d'où il doit se séparer. A cette double condition, j'ai pu obtenir le sucre cristallisable de la pêche, de l'abricot, de la prune de mirabelle, de la pomme, etc.

IX. L'abondance avec laquelle l'amidon se trouve répandu dans le règne végétal fait supposer qu'il est la véritable source de la matière sucrée dans les fruits. Cependant on ne peut déceler sa présence dans les fruits verts, ni par le microscope, ni par l'eau iodée. D'un autre côté, le sucre auquel donne lieu l'amidon, dans les tranformations artificielles que nous pouvons lui faire subir, est un glucose dextrogyre à pouvoir rotatoire $= + 53°$, tandis qu'il résulte des expériences consignées dans ce Mémoire que celui que l'on trouve dans les fruits acides est du sucre de canne totalement ou partiellement interverti.

X. Il existe dans les fruits verts un principe particulier doué de la faculté d'absorber l'iode avec plus d'énergie encore que l'amidon, et de former avec ce métalloïde un composé parfaitement incolore. Ce principe est de nature astringente, et paraît se rapprocher des tannins par la plupart de ses propriétés. Son dosage peut être établi avec tout autant de facilité que celui de la matière sucrée elle-même. On reconnaît, en le pratiquant aux diverses époques de la maturité, que sa proportion diminue progressivement à me-

sure qu'augmente la proportion de la matière sucrée.

XI. En ajoutant à un suc de fruit vert autant d'iode qu'il en peut absorber, on voit bientôt se former un précipité par la combinaison de l'iode avec la matière astringente. Si on recueille ce précipité et si on le lave avec le plus grand soin pour le débarrasser de tout ce qu'il peut retenir de soluble, on constate qu'il produit du sucre sous l'influence des acides étendus et d'une température convenable.

XII. Le sucre que fournit le tannin de la noix de galle par l'action de l'acide sulfurique moyennement concentré et d'une température convenable est un glucose dextrogyre, ayant exactement le même pouvoir rotatoire que le glucose d'amidon. Le sucre que fournit le tannin des fruits verts, dans les mêmes conditions, est également du glucose dextrogyre identique au sucre d'amidon.

Sous ce rapport, le tannin ne se prête donc pas mieux que l'amidon à une théorie satisfaisante sur l'origine du sucre dans les fruits.

XIII. Dans les bananes vertes, on trouve tout à la fois beaucoup d'amidon et beaucoup de tannin, et les deux principes diminuent progressivement et simultanément, de manière qu'on ne trouve plus trace ni de l'un ni de l'autre dans les bananes mûres. Le sucre qu'on trouve à leur place est du sucre de canne.

XIV. Il existe donc une différence essentielle entre les procédés de l'art et ceux de la nature, au point de vue de la transformation en sucre, soit du tannin, soit de l'amidon.

Il existe également une différence très-grande entre la matière sucrée des fruits, suivant qu'elle se produit sous l'action des forces végétatives ou en dehors de leur influence. L'expérience montre que le sucre qui continue à se former dans les bananes après qu'elles ont été détachées de l'arbre n'est plus du sucre de canne, mais du sucre interverti.

DE LA PRÉSENCE DU VANADIUM DANS UN MINERAI ALUMINEUX DU MIDI DE LA FRANCE.

Études analytiques sur les matières alumineuses ;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

CHAPITRE I.

MINERAIS ALUMINEUX OU BAUXITE.

Au mois de juin de l'année 1858, M. Meissonnier, ingénieur des mines à Marseille, voulut bien m'envoyer des échantillons d'un certain minerai de fer très-difficile à traiter à cause de l'infusibilité de ses scories. Cette matière, provenant de la commune des Baux près d'Arles, était composée de petits grains ronds, empâtés dans du calcaire pur parfaitement cristallisé.

L'analyse que j'en fis, après en avoir séparé le calcaire par l'acide muriatique faible, me donna les résultats suivants :

Alumine	55,4
Oxyde de fer, carbonate de chaux et eau	44,6
	100,0

Je reconnus alors ce minerai particulier que M. Berthier a appelé la *bauxite* et dont il a donné la description dans les *Annales des Mines*, t. VI, p. 531). C'est un hydrate d'alumine que M. Dufrénoy a rangé auprès de la gibsite (1) (voyez *Traité de Minéralogie*, t. II, p. 347). Les analyses de M. Berthier, exécutées sur un minerai de la commune des Baux, lui ont donné les nombres sui-

(1) Ce serait plutôt du diaspore.

vants :

Alumine.........	52,0
Oxyde de fer......	27,6
Eau..............	20,4
Chrome..........	Traces
	100,0

Il est bien vrai que les alcalis fondus peuvent se colorer en jaune quand on les chauffe avec la bauxite, mais nous verrons un peu plus loin que la matière colorante est ici le vanadium et non le chrome.

D'autres échantillons de cette curieuse matière, que M. Le Chatelier fit rechercher dans les départements du Gard et du Var, où elle est extrêmement commune, nous firent voir que nous avions rencontré là le minerai d'alumine le plus riche que l'on puisse trouver. En effet, certains échantillons pouvaient contenir jusqu'à 60 et 65 pour 100 d'alumine.

1° *Essai.* — Le mode d'attaque que j'employai d'abord pour dissoudre ce minerai est excessivement simple : il est devenu, à la suite des travaux que M. Le Chatelier, M. Jacquemart, ancien élève de l'École Polytechnique, M. P. Morin et moi, avons entrepris pour en extraire l'alumine et préparer l'aluminium, un système complet de traitement industriel dont la description ne peut trouver place ici. Il me suffira de dire que dans la grande usine de Salyndres, où est établie aujourd'hui la fabrication de l'aluminium, il est employé chaque jour pour produire de grandes quantités d'aluminate de soude, d'alumine soluble dans les acides et d'aluminium.

Je prépare une solution concentrée à 45° de soude caustique pure que j'introduis dans un creuset d'argent, j'y verse une quantité déterminée de minerai alumineux préalablement dépouillé de calcaire par la digestion avec de l'acide muriatique faible et bien lavé, et j'évapore lente-

ment jusqu'à consistance de sirop concentré. Le terme *cuite* à la soude, dont je me servirai, indiquera nettement la nature de cette opération. On peut d'ailleurs sans inconvénient évaporer à sec et calciner le mélange alcalin, ce qui n'est pas inutile dans un essai quantitatif.

En reprenant par l'eau, on dissout de l'aluminate de soude et on laisse un silico-aluminate de soude avec de l'oxyde de fer insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides. J'examinerai successivement ces deux matières.

A. *Silico-aluminate de soude et oxyde de fer.* — Quand on reprend par l'acide nitrique la matière solide et pulvérulente que l'eau ne dissout pas, elle disparaît presque entièrement, sauf quelques grains d'une dureté considérable.

Corindon. — Ces grains résistent à l'action des acides, se dissolvent dans le bisulfate de potasse, et on les trouve composés principalement d'alumine avec des traces de fer et de titane; c'est du corindon.

Silice. — En évaporant à sec la liqueur acide et reprenant le résidu par l'eau contenant un peu d'acide nitrique, on trouve de la silice qu'on peut laver, calciner et peser; elle disparaît en quelques instants dans l'acide fluorique faible.

Titane. — Mais cette silice n'est pas pure; car en la faisant digérer avec de l'acide sulfurique à 54° (50 pour 100 d'acide anhydre) qu'on évapore jusqu'à ce qu'il commence à fumer, on en extrait une matière soluble que l'on sépare par l'évaporation à sec et la calcination dans un creuset de platine. Cette substance feuilletée, légèrement jaunâtre, est désormais insoluble dans l'acide; traitée par le carbonate de potasse au rouge, elle se transforme en une matière saline brillante, dont les paillettes se séparent de la masse fondue au moment où celle-ci se solidifie. On la retrouve en traitant la matière fondue par l'eau, qui laisse un surtitanate de potasse insoluble dans l'eau, mais que l'acide

chlorhydrique dissout fort bien. Une partie de cette solution, traitée par une lame de zinc, donne une liqueur bleu-violacé, dans laquelle se forme bientôt un précipité bleu foncé que l'oxygène de l'air blanchit peu à peu. La solution chlorhydrique, traitée par l'ammoniaque, donne un précipité blanc qui, chauffé au feu de réduction avec un globule d'étain sur la coupelle de Lebaillif, produit une coloration bleu-violacé très-foncée, presque noire. C'est donc de l'acide titanique.

Soude. — On évapore à sec la liqueur acide séparée de la silice et du titane, on la chauffe sur le bain de sable jusqu'à 200° environ, et on la reprend par de l'eau légèrement ammoniacale ; il se dissout un nitrate dont on chasse l'ammoniaque par une douce chaleur, et l'acide nitrique par l'évaporation dans un vase de porcelaine, au contact d'un excès d'acide chlorhydrique. Le liquide, en disparaissant, laisse des cubes très-nets de chlorure de sodium.

Fer. — L'eau ammoniacale a laissé un résidu considérable fortement coloré en jaune, qui se dissout intégralement dans l'acide chlorhydrique. On en sépare très-facilement du fer par l'un quelconque des procédés connus.

Alumine. — Après le fer, la présence de l'alumine est aussi facile à constater par des moyens que je n'ai pas besoin de détailler ici.

En faisant une analyse quantitative par le procédé qui vient d'être décrit, et séparant le fer et l'alumine par l'acide chlorhydrique gazeux (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 21), on arrive aux résultats suivants, remarquables par leur simplicité et leur constance. Les attaques ont été faites par la potasse, de sorte que c'est la potasse aussi que l'on trouvera dans l'analyse.

		Oxygène.
Silice............	41,9	6
Titane...........	9,0	
Alumine.........	25,6	3
Potasse..........	23,5	1
	100,0	

Excès, 1 p. 100.

On voit que ce sont là les rapports de l'oxygène du feldspath labrador. Seulement il faut ajouter de 2 à 3 équivalents d'eau, qui font de cette matière une sorte de zéolithe amorphe. L'eau est très-difficile à doser; cette matière, comme les zéolithes, d'après la belle observation de M. Damour, perd son eau dans une atmosphère sèche et la reprend dans une atmosphère humide, de manière que sa composition normale, sous ce rapport, est bien difficile à constater exactement.

Ce sont aussi des rapports de ce genre que l'on remarque dans les silicates alumino-calcaires formés sous l'eau par l'hydratation lente des chaux hydrauliques, et que MM. Rivot et Chatonay ont déterminés dans leur grand travail sur les matériaux de construction.

B. *Matière dissoute dans la soude.* — Lorsqu'on a traité la bauxite par l'alcali concentré et à chaud, qu'on en a séparé les matières insolubles dont je viens de donner la composition, la liqueur ne contient plus que de l'alumine, que l'on peut séparer de la soude par les procédés connus que je ne détaillerai pas ici.

C. *Aluminate de soude.* — Cette dissolution présente une composition constante quand elle a été préparée avec un excès de bauxite; mais on peut être encore plus certain d'obtenir un composé défini lorsqu'on attaque du minerai alumineux en excès par le carbonate de soude à haute température, comme on le fait tous les jours à Salyndres, et en prolongeant l'opération jusqu'à ce que le mélange calciné

ne fasse plus effervescence avec les acides. On obtient alors une dissolution neutre, au point de vue de la capacité de saturation de l'alumine, et dont la composition est donnée par l'analyse suivante, effectuée sur un échantillon obtenu avec de la soude caustique et de l'alumine en excès. Cette solution, traitée par l'acide chlorhydrique, évaporée à sec et légèrement calcinée, a donné du sel marin qu'on a pesé et de l'alumine insoluble qu'on a calcinée et pesée. J'ai trouvé entre la soude et l'alcali les rapports suivants :

Alumine....	53,9	$2\,Al^2O^3$....	52,9
Soude......	46,1	$3\,NaO$.....	47,1
	100,0		100,0

qui paraissent invariables dans toutes les opérations que j'ai faites depuis sur des échantillons préparés avec le carbonate de soude.

Cependant quand les lessives alumino-sodiques sont très-concentrées, elles laissent déposer de l'alumine hydratée très-dense et dont le lavage n'enlève jamais entièrement la soude. L'analyse citée plus haut a été faite sur une liqueur contenant environ $\frac{1}{6}$ de son poids d'alumine, et sur des lessives marquant environ 10° au pèse-sel. En tout cas l'aluminate $2\,Al^2O^3, 3\,NaO$ paraît être la plus stable de toutes les dissolutions alcalines saturées d'alumine. Les autres peuvent être considérées comme en étant sursaturées, quand elles en laissent déposer spontanément.

Vanadium. — De l'aluminate de soude que j'avais laissé longtemps dans un flacon bien bouché a laissé déposer, au bout de quelques mois, des cristaux octaédriques de la plus grande régularité, qu'on aurait pris pour de l'alun. Les angles ont été mesurés et trouvés de 109° 15′ ou 109° 20′ au lieu de 109° 28′. Ces cristaux, dont je n'ai eu que de très-petites quantités, ont été considérées d'abord comme un aluminate de soude correspondant à l'aluminate de potasse

de M. Fremy, lequel cristallise aussi dans le système régulier; mais ils perdent 48,7 pour 100 de leur poids par la chaleur. Traités par l'acide chlorhydrique, ils dégagent du chlore, se colorent fortement en rouge; ce caractère, rapproché de la couleur du sel, m'a indiqué d'une manière certaine la présence du vanadium. En effet, au chalumeau, ils donnent avec le sel de phosphore et dans la flamme de réduction la belle teinte verte du vanadium qui devient jaune dans la flamme oxydante et jaune-orangé au contact du nitre. Enfin, dissous dans l'eau et traités par le sulfhydrate d'ammoniaque, ils donnent la couleur caractéristique des sulfovanadates alcalins. Ces cristaux, tout en manifestant d'une manière si marquée toutes les réactions du vanadium, n'en contiennent réellement pas beaucoup : ils sont composés presque uniquement de phosphate de soude tribasique correspondant au sel qu'on connaît déjà, et qui, d'après M. Graham, contient 56 pour 100 d'eau et 3 équivalents de soude pour 1 équivalent d'acide phosphorique ordinaire. Dans cette hypothèse, que je n'ai pu vérifier exactement, ces cristaux seraient composés de :

Phosphate de soude neutre....	95,4
Vanadate de soude neutre.....	4,6
	100,0

L'acide vanadique a été dosé en dissolvant ce sel dans un peu d'eau, mettant dans la dissolution un morceau de sel ammoniac, lavant le précipité de vanadate d'ammoniaque avec du sel ammoniac dissous dans l'eau, calcinant et faisant fondre l'acide vanadique avant de le peser.

Les autres éléments du sel ont été dosés de la manière suivante : dans la liqueur neutre dont on a séparé le vanadate d'ammoniaque, on verse un peu de nitrate ammoniacal de magnésie. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est séparé au bout de quelques jours par le filtre,

calciné et pesé. La liqueur contenant le nitrate et le chlorhydrate d'ammoniaque, avec des nitrates de magnésie et de soude, est versée dans une fiole et évaporée à l'ébullition avec un excès d'acide nitrique qui brûle l'ammoniaque et chasse le chlore, de sorte qu'il n'y reste plus que de la soude, de la magnésie et de l'acide nitrique en excès. Celui-ci est éliminé par l'évaporation à sec dans une capsule de platine. On redissout par une petite quantité d'eau, on met dans la liqueur un excès d'acide oxalique en cristaux. On évapore de nouveau. Pendant cette opération, la plus grande partie de l'acide nitrique est chassée par l'acide oxalique; on mouille le résidu avec une dissolution concentrée d'acide tartrique pur contenant seulement quelques centigrammes d'acide, on sèche, on calcine, et on obtient un mélange de magnésie et de carbonates alcalins qu'on sépare par l'eau. On dose les alcalis à la manière ordinaire.

Cette analyse, effectuée sur de très-petites quantités de matière et par un mode de dosage de l'acide phosphorique dans lequel je n'ai pas une grande confiance, m'a donné des résultats évidemment insuffisants : on n'en peut tirer aucune formule simple; elle ne peut servir que comme renseignement. Si je peux me procurer une plus grande quantité de ces cristaux, je la recommencerai. Voici cette analyse :

Acide vanadique.....	4,4
Acide phosphorique..	10,4
Soude.............	32,8
Potasse............	1,7
Eau...............	48,7
Perte et fluor?.....	2,0
	100,0

On remarquera que, d'après l'observation de M. Graham, le phosphate de soude $3\,NaO\,PhO^5$, contenant 56 pour 100 d'eau et qui entre très-probablement dans la

composition de ce sel, est insoluble dans une solution concentrée de soude caustique, de sorte que tout le phosphore du minerai alumineux se trouve dans ces cristaux dont la quantité est toujours fort minime. J'ai oublié de dire qu'on hâtait leur production en versant avec précaution de l'alcool à la surface de l'aluminate. Il faut bien se garder de mêler les deux liqueurs; il se précipiterait de l'alumine chargée de soude qui troublerait l'expérience.

2° *Préparation du vanadium.* — Le procédé que j'ai toujours suivi pour me procurer le vanadium des minerais alumineux, consiste à les traiter par la moitié de leur poids de lessive de soude concentrée à laquelle on ajoute un peu de nitrate de soude. On dessèche ces matières après les avoir uniformément mélangées, on les calcine au rouge dans un creuset de terre, et on les lave à l'eau bouillante. Les dissolutions moyennement concentrées sont réparties dans une série de flacons de Woolf au travers desquels on fait passer un courant très-rapide d'acide sulfhydrique. Bientôt il se développe une coloration verdâtre pendant que l'alumine se précipite, puis la liqueur devient rose-violacé et enfin couleur de permanganate de potasse très-foncée. On n'arrive à cette teinte qu'après avoir fait passer un courant très-prolongé d'acide sulfhydrique dont l'excès, en quittant les premiers flacons, va se dissoudre dans ceux qui suivent. On filtre, on lave l'alumine, qui est d'une pureté absolue (sauf pourtant un peu d'acide phosphorique), très-dense et privée de la translucidité que possède ordinairement l'alumine gélatineuse telle qu'on l'obtient en la précipitant par l'ammoniaque dans une liqueur acide. Celle-ci se lave avec une grande facilité. On cesse d'ailleurs de recueillir les eaux de lavage dès qu'elles ne sont plus colorées en rouge. Le sulfovanadite de soude a un pouvoir colorant tellement considérable, que quelques centigrammes de vanadium suffisent pour donner à un litre d'eau la couleur du vin du Midi le plus foncé, quand il est à l'état de sulfovanadite alcalin.

Les liqueurs rouges sont traitées par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elles soient exactement saturées ou à peine acides. Il s'y développe un précipité brun mélangé de soufre, qu'on laisse déposer à une douce chaleur, jusqu'à ce que la liqueur soit bien claire et dépouillée d'hydrogène sulfuré. On décante alors et on recueille le sulfure sur un petit filtre en papier fin qu'on brûle ensuite dans une atmosphère oxydante pour transformer le sulfure de vanadium en acide vanadique fondu.

Les quantités de vanadium qui colorent si énergiquement ces liqueurs sulfurées sont réellement bien faibles; car, d'après les analyses les plus délicates et les recherches les plus scrupuleuses, je n'ai pu trouver dans les minerais alumineux que les quantités suivantes :

Minerai de Revest près Toulon.....	0,0009
Minerai de la Calabre.............	0,0006

3° *Analyse des minerais alumineux ou bauxite.* — Ces matières contiennent :

Silice.
Titane.
Corindon.
Alumine.
Acide phosphorique.
Sesquioxyde de fer.
Acide vanadique.
Carbonate de chaux.
Eau.

Eau et calcaire. — On dose l'eau en chauffant la matière au rouge sombre (son expulsion est complète à cette température), le calcaire par une digestion à froid avec l'acide muriatique faible.

Silice. — On traite la matière dépouillée de calcaire, calcinée au rouge sombre ou hydratée par l'acide sulfuri-

que à 53° (1,6 de densité), on évapore jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à fumer. Si l'attaque n'est pas bien complète, on ajoute un peu d'eau et on évapore de nouveau en présence d'un assez grand excès d'acide. L'alumine, le fer et le titane sont dissous, la silice reste avec un peu de corindon. On les sépare par l'eau tiède et une digestion prolongée avec de l'eau pure; car on doit se rappeler que, d'après une observation très-curieuse de M. Persoz, le sulfate d'alumine chauffé avec un excès d'acide sulfurique concentré ne se dissout plus que difficilement dans l'eau pure; il faut également éviter l'ébullition qui pourrait précipiter un peu de titane. La silice bien lavée, calcinée et pesée, est traitée par de l'acide fluorique faible qui la dissout instantanément en laissant un peu de corindon qu'on pèse également.

Titane. — On peut séparer assez facilement le titane de sa solution sulfurique en le précipitant avec le fer et l'alumine au moyen de l'ammoniaque et évaporant le tout à sec dans une capsule de platine; on reprend par de l'eau acidulée d'acide nitrique qui dissout le fer, l'alumine et laisse le titane; on pèse. Cette évaporation doit être faite à l'étuve dans un grand vase de platine, et suivie d'une calcination à 300 ou 400° qui rend le titane insoluble.

Alumine et fer. — La liqueur contient alors : alumine, fer, acide sulfurique, acide nitrique, ammoniaque. On la transporte dans une fiole de verre dans laquelle on verse une assez grande quantité d'eau régale, on fait bouillir jusqu'à cessation complète de vapeurs nitreuses et on évapore jusqu'à ce qu'on soit sûr qu'il n'y a plus d'eau régale. L'ammoniaque a alors disparu et il ne reste plus qu'un mélange d'acide sulfurique, d'acide nitrique, qu'on a eu soin de maintenir en excès, d'alumine et de fer qu'on transporte dans un creuset de platine pour l'évaporer à sec et le calciner jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit décomposé

par la chaleur. On pèse alors le mélange d'alumine et de fer.

Alumine. — Ce mélange est pesé en totalité ou en partie dans une nacelle de platine contenue dans un étui en verre (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, t. XXXVIII, p. 21), et traité par l'hydrogène et l'acide chlorhydrique gazeux dans un tube de platine chauffé au gaz ou dans un tube de porcelaine suivant le procédé décrit dans le Mémoire auquel je renvoie. Il reste de l'alumine pure dont on prend le poids, ce qui suffit, avec le poids du mélange de fer et d'alumine, pour calculer la proportion de fer volatilisé par l'acide muriatique et par suite du sesquioxyde qui entre dans la composition du minerai.

Méthode abrégée. — Si on veut négliger le titane, il suffit de traiter par l'hydrogène et l'acide chlorhydrique gazeux le minerai sec et dépouillé de carbonate de chaux. On détermine ainsi la quantité de sesquioxyde de fer qu'il contient. Connaissant par l'attaque à l'acide sulfurique la quantité de silice, on a par différence la proportion d'alumine au titane près.

Acide phosphorique. — La détermination de cet élément, qui existe en proportion très-petite dans le minerai, est à peu près impossible à cause de la grande quantité d'alumine avec laquelle il est mélangé. Ce que je trouve le plus exact, c'est de réduire l'oxyde de fer dans un creuset brasqué avec un fondant très-siliceux et très-alcalin et d'analyser, pour phosphore, la fonte obtenue. On en verra un exemple un peu plus loin.

Acide vanadique. — J'ai dit plus haut comment j'avais extrait le vanadium du minerai lui-même ; c'est par ce procédé, tout imparfait qu'il est, et en opérant sur 100 grammes de matière, que j'en ai déterminé la proportion.

Voici quelques exemples de la composition de ces matières dont j'ai examiné un très-grand nombre. Je ne donne

ici que l'analyse des principales variétés :

	I.	II.	III.	IV.	V.	
e.	21,7	2,8	4,8	»	2,0	
ie.	3,2	3,1	3,2	»	1,6	
ioxyde de fer	3,0	25,3	24,8	34,9	48,8	par différence.
ine.	58,1	57,6	55,4	30,3 (1)	33,2	
onate de chaux	traces	0,4	0,2	12,7	5,8	corindon (2).
. . . .	14,0 par d.	10,8	11,6	22,1	8,6	
		100,0	100,0	100,0	100,0	

N° I. Argile du communal des Baux, type des matières les plus siliceuses. Matière sans plasticité, composée de deux parties distinctes et superposées, l'une blanche qui a été analysée, l'autre rouge plus riche en fer ; des environs d'Arles.

N° II. Matière compacte, dense, rouge foncé presque brun, considérée comme un minerai de fer ; de Revest, environs de Toulon.

N° III. Même aspect, matière compacte composée avec des grains ronds de bauxite empâtés dans la même substance agglutinée. C'est la forme la plus commune de cette curieuse substance. Elle est presque toujours pisiforme et les grains sont cimentés quelquefois avec du carbonate de chaux cristallisé rhomboédrique; d'Allauch (Var).

N° IV. C'est un minerai à pâte calcaire de ce genre qui a été analysé ici, très-dure, très-compacte et qui constitue des collines presque entières dans la commune des Baux.

N° V. Bauxite venant de la Calabre où M. Meissonnier l'a découverte en masses considérables, comparable, par son abondance, aux roches les plus communes.

---

(1) Avec silice et titane.

(2) Le calcaire avait été enlevé par l'acide chlorhydrique faible.

Toutes ces analyses donnent une somme égale à 100, même quand on n'a pas pris par différence l'une des matières (ce qui est alors indiqué dans le tableau), et cela à cause du procédé suivi, qui consiste à déterminer dans un même tube de platine l'eau d'abord, puis le fer, et enfin la silice, l'alumine et le titane réunis. Une pareille méthode ne peut donner aucune perte. Sur une autre portion de la matière on déterminait la silice, le titane et par suite l'alumine, puisqu'on connaît déjà *par une pesée* la somme de ces substances. Cette méthode est très-sûre à cause des contrôles nombreux qu'elle présente, et elle a cet avantage que les petites erreurs commises, soit en plus soit en moins, sur la silice et le titane, dont la proportion est très-petite, sont portées sur la substance dominante, l'alumine, dont la quantité est telle, que l'erreur relative qui résulte des défauts de l'analyse est absolument insensible. Je recommande aux jeunes gens qui s'exercent à l'analyse d'employer de préférence les procédés qui donnent avec exactitude la proportion des substances qui se trouvent en petite quantité, lorsqu'elles ont de l'importance, même quand on risque de faire porter sur les substances dominantes les petites erreurs venant des premières déterminations.

Minerai de fer alumineux. — Parmi les bauxites, il en est qui contiennent une forte proportion de fer et qu'on a essayé de traiter pour fonte dans des hauts fourneaux. La nature réfractaire des laitiers occasionnée par la présence d'une grande quantité d'alumine a été la cause pour laquelle on a abandonné l'exploitation de ces minerais. D'un autre côté, j'ai appris que dans certaines usines du Berry on ajoutait au lit de fusion une certaine proportion de ces minerais venant du Midi. L'amélioration des fontes qu'on a observée vient sans doute de la présence du vanadium dans les minerais alumineux. Le capitaine Caron a trouvé en outre que l'un des meilleurs minerais de fer du Cher contenait des quantités assez notables de vanadium, déter-

minées par les procédés que je viens d'indiquer. Il serait donc fort utile de constater désormais cet élément soit dans les fontes, soit dans les minerais. Il suffit pour cela de traiter au rouge par la soude caustique les minerais ou la fonte transformée en oxyde par l'eau régale, l'évaporation et la calcination, de dissoudre l'acali dans l'eau, de filtrer et de sursaturer la liqueur par de l'hydrogène sulfuré. La couleur rouge-violacé que prend la dissolution, quand elle contient du sulfovanadite de soude, indique approximativement les proportions de vanadium contenues dans les matières analysées. On peut même précipiter le sulfure de vanadium et peser l'acide vanadique par les méthodes déjà décrites. Le procédé de M. Wöhler réussit également bien.

J'ai fait quelques essais de fer avec ces minerais alumineux, et j'ai été obligé d'opérer à des températures extrêmement élevées pour fondre la scorie alumineuse, quand je n'ai pas exagéré les proportions des fondants. Voilà comment j'ai opéré.

Sachant la quantité de sesquioxyde de fer contenu dans le minerai, je le mêle d'abord avec la quantité de charbon nécessaire pour réduire l'oxyde de fer et y introduire 5 centièmes de charbon. J'ajoute ensuite pour 4 parties de minerai 2 parties de sable blanc pur et 1 partie de chaux vive pulvérisée. Le mélange fait intimement est introduit dans un creuset en charbon de cornue (*voyez* leur description *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 194), fortement et régulièrement conique, enfermé lui-même dans un bon creuset de terre; entre les deux creusets on verse un mélange de sable et de houille pulvérisée très-finement. On chauffe le tout dans un fourneau à vent (alimenté, si on peut, par du charbon de cornue en débris concassés ou par de bon coke) pendant quatre à cinq heures. On peut diminuer l'intensité de la chaleur en ajoutant au fondant désigné 8 à 10 parties de verre blanc.

Quand on n'a pas mis de verre, on trouve une scorie dure, compacte et cristalline, ressemblant, à s'y tromper, au porphyre le plus cristallin, un culot de fonte, quelquefois presque ductile, et le plus souvent des cristaux d'une grande beauté adhérant à la fonte. C'est de l'azotocarbure de titane qui a emprunté son azote à l'atmosphère réductrice du fourneau dont les gaz, malgré toutes ces enveloppes, pénètrent librement jusque dans l'intérieur du creuset de charbon. On peut compter, quand on chauffe dans des appareils de ce genre tout aussi bien que dans les meilleurs creusets brasqués, que la matière qu'on y renferme peut, suivant sa nature, absorber autant d'azote qu'elle en doit prendre pour s'en saturer complétement. J'ai obtenu dans ces expériences les petits cristaux réguliers de titane des hauts fourneaux (azotocarbure de Wöhler) d'une dimension assez considérable, et d'une couleur cuivre très-belle. On observe souvent l'azoture jaune de laiton en fibres encastrées dans le culot de fonte.

Voici les analyses et les essais correspondants exécutés sur quelques minerais ferrugineux.

Bauxite de Parizot.		*Bauxite de Paradou.*	
Silice, alumine et titane.........	39,7	Silice..............	4
Sesquioxyde de fer.	48,2	Alumine et titane...	18
Calcaire.........	0,2	Sesquioxyde de fer..	60
Eau.............	11,9	Eau et calcaire.....	18
	100,0		100
Fonte 33 pour 100		Fonte 42 pour 100.	

Cette fonte elle-même a été analysée et elle a donné les

résultats suivants, le fer étant pris par différence :

Soufre................	2,5	2,4
Vanadium............	16,0	14,0
Phosphore............	29,0	25,0
Charbon silicium, titane et azote, etc........	500,0	434,3
Fer..................	10 952,5	9524,3
	11 500,0	10 000,0

5° *Etat naturel et usages de ces minerais.* — MM. Le Chatelier et Meissonnier, qui ont recueilli un grand nombre de renseignements sur les gisements de ces minerais et les ont vus en place dans un grand nombre de localités, publieront, à propos de la question géologique qui les concerne, des détails d'un grand intérêt et qui trouveront leur place ailleurs. Qu'il me suffise de faire connaître que la bauxite à l'état de pureté plus ou moins grande, plus ou moins mélangée, soit avec de l'oxyde de fer, soit avec du sable siliceux et titanifère, soit avec du corindon et du calcaire, est une matière d'une abondance telle, que dans deux départements de la France elle se trouve presque partout et dans quelques localités en masses considérables. En Europe, on en connaît un assez grand nombre de gisements, en particulier en Calabre, dans l'Archipel grec, etc. C'est donc un des minerais les plus communs que l'on connaisse.

Chauffée à une température très-élevée, elle se transforme en corindon cristallin comparable à l'émeri par son aspect, ses propriétés physiques et chimiques. Elle se dissout intégralement, mais lentement, dans l'acide muriatique, laissant un résidu de silice, de titane et d'un peu de corindon. Cette dissolution, pour être complète, doit être faite à l'étuve et dans un flacon bouché, qu'on agite de temps

en temps. Le résidu est pulvérulent, rose, passe au travers des filtres comme le titane et contient encore un peu de vanadium. La liqueur concentrée et évaporée donne des cristaux de chlorhydrate d'alumine impur de la plus grande beauté.

Aujourd'hui on se sert dans l'usine de Salyndres, appartenant à MM. Merle et Cie, et sous la direction de MM. Usiglio et Morin, des minerais alumineux du Gard et du Var pour la préparation de l'alumine et de l'aluminium qu'on en peut extraire. Les produits obtenus par l'emploi des alcalis sont d'une pureté absolue. J'ai même espoir que le vanadium, qui pourra peut-être se concentrer dans quelque produit accessoire de cette fabrication, vaudra plus tard la peine d'en être extrait. Ce serait rendre un service aux savants qui possèdent aujourd'hui si peu de vanadium pour en faire l'étude, et aux industriels qui pourraient l'utiliser à cause de la riche coloration qu'il communique aux matières vitreuses.

CHAPITRE II.

DES FELDSPATHS, KAOLINS ET ARGILES.

1° *Traitement par la soude.* — Les expériences que j'ai rapportées un peu plus haut m'ont donné l'idée d'attaquer, par la lessive de soude concentrée, la poudre de feldspath orthose, les argiles et le kaolin. La *cuite* prolongée amène une sorte de dissolution de ces matières sous forme de sirop épais et sans transparence. Lorsqu'on y verse de l'eau, il se produit une véritable décomposition à la manière des sels de bismuth. On peut, en effet, considérer la matière sirupeuse comme un verre alumineux hydraté et fortement alcalin, qui se partage en deux parties par l'action de l'eau. La substance soluble est du silicate de soude sans trace d'alumine; la matière insoluble est un

silicate alumino-sodique de composition constante, dont l'analyse m'a donné les résultats suivants :

		Oxygène.
Silice..........	44,6	6
Alumine........	26,4	3
Chaux..........	0,4	
Soude..........	14,9	1
Potasse.........	1,0	
Eau par diff.....	12,7	3
	100,0	

L'eau est un peu faible et sa proportion ne correspond qu'à 2,8 au lieu de 3; mais cela tient à ce que ces matières ne peuvent se sécher à l'air libre sans perdre de l'eau combinée, à la manière dés zéolithes.

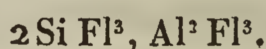
Il est remarquable qu'on arrive toujours au même résultat quand on traite par la *cuite* à la soude, soit une matière silico-alumineuse avec excès d'alumine comme la bauxite, soit une matière avec excès de silice comme le feldspath. Dans le premier cas, il se dissout un aluminate de soude sans traces de silice. Dans le second cas, il se dissout un silicate de soude sans traces d'alumine. Quant au résidu, il est le même dans les deux cas. On obtient encore le même produit, peut-être plus sûrement, en amenant à sec la solution alcaline concentrée et en calcinant légèrement le résidu. En tous cas il faut employer un assez grand excès d'alcalis. Le silicate insoluble dans l'eau est, bien entendu, soluble dans les acides. Les argiles, le kaolin se conduisent de la même manière vis-à-vis de la lessive caustique.

2° *Traitement par l'acide hydrofluosilicique.*—Le pouvoir dissolvant de l'acide hydrofluosilicique [$2\,Si\,Fl^3, 3\,HFl$ (1)]

---

(1) Il vaudrait mieux employer la formule de M. de Marignac $Si\,Fl^2, HFl$; mais comme on n'y est pas encore habitué, je continuerai provisoirement

sur l'alumine est considérable et s'exerce d'une manière instantanée. J'avais espéré que je pourrais, par son aide, enlever à l'argile toute son alumine et constater l'état de la silice restante au point de vue de sa solubilité dans les alcalis faibles, ce qui est intéressant au point de vue de la constitution des argiles contenues dans les calcaires à chaux hydraulique. On voit en effet, d'après l'observation rapportée ci-dessus, que l'alumine s'oppose à la dissolution de près du double de son poids de silice $\left(\text{dans le rapport } \frac{44,6}{26,4}\right)$, quand on met le mélange des deux matières à l'état hydraté au contact des alcalis qui les dissoudrait toutes les deux séparément. Mais une réaction inattendue se manifeste quand on met de l'acide hydrofluosilicique faible, comme on l'a toujours, en présence de l'alumine calcinée. Il se forme d'abord un fluosilicate d'alumine neutre,



$$2\,Si\,Fl^3,\ Al^2\,Fl^3.$$

Puis quand on ajoute de l'alumine en excès et qu'on prolonge la digestion, le fluorure de silicium est décomposé, il se dépose de la silice et il se forme du fluorure d'aluminium hydraté et soluble :



$$Si\,Fl^3 + Al^2\,O^3 = Si\,O^3 + Al^2\,Fl^3.$$

On démontre la présence du fluosilicate d'alumine en filtrant la liqueur acide qui a séjourné sur de l'alumine (j'ai toujours employé de l'alumine provenant de la décomposition de l'alun ammoniacal par la chaleur), et en y versant du chlorure de sodium; on obtient du fluosilicate de soude presque insoluble et du chlorhydrate d'alumine dont on peut précipiter l'alumine par l'ammoniaque.

à me servir de l'ancienne formule, qu'il faudra bien abandonner, car la nouvelle est plus rationnelle et plus simple.

En lavant celle-ci et la redissolvant, on n'aperçoit aucun résidu de silice quand l'acide hydrofluosilicique et l'alumine ont été mis en quantité convenable. La même réaction s'établit entre le kaolin et l'acide hydrofluosilicique. Il est donc complétement inutile de se servir d'alumine pure pour les expériences que je viens de décrire : le kaolin réussit tout aussi bien, et quand il est exempt de fer, on obtient des produits d'une grande pureté. Cependant, comme les kaolins contiennent toujours un peu de feldspath et que celui-ci est parfaitement bien attaqué par l'acide hydrofluosilicique, il entre un peu de potasse en dissolution.

L'acide hydrofluosilicique chaud a une légère odeur acide qui disparaît immédiatement lorsqu'on y verse un peu de kaolin en excès : la saturation est complète lorsque l'odeur de l'argile, qui a quelque chose d'alcalin, s'exhale de la liqueur. Alors il ne reste plus d'acide hydrofluosilicique en dissolution, mais bien du fluorhydrate d'alumine ou fluorure d'aluminium hydraté.

Mais avant que cette transformation soit effectuée, et quand la liqueur est encore fortement chargée d'acide, si on la traite par l'alcool fort, on précipite une matière huileuse qui se concrète bientôt en cristallisant, et qui est une sorte d'acide hydrofluo-aluminique : elle a pour composition :

		Calculé.	
Fluorure d'aluminium.	65,4	$3\,Al^2Fl^3$	66,2
Acide fluorhydrique. . .	10,5	$2\,HFl$..	10,4
Eau.	24,1	$10\,HO$...	23,4
	100,0		100,0

Si on évapore la liqueur acide au lieu de la traiter par l'alcool, il se dégage de l'acide, et il reste une matière cristalline qui, lavée à l'eau bouillante et séchée à l'air, a la

composition suivante :

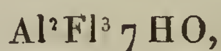
		Calculé.	
Fluorure d'aluminium.	59,0	$2\,Al^2Fl^3$.	60,8
Acide fluorhydrique...	8,8	Fl H....	7,1
Eau................	32,2	10 HO..	32,1
	100,0		100,0

La différence un peu considérable qui existe ici entre l'acide fluorhydrique calculé et l'acide fluorhydrique trouvé par l'expérience, tient manifestement à ce que ce produit est souillé par la présence du composé précédent, qui est un peu plus riche en acide fluorhydrique.

Enfin si on sature complétement l'acide hydrofluosilicique faible par de l'alumine ou du kaolin en excès, on obtient une liqueur qui, pendant l'évaporation, ne perd pas d'acide et exhale une faible odeur alcaline; elle dépose, au fur et à mesure qu'elle se concentre, une poudre cristalline qui, séchée à l'étuve, perd un peu d'eau et possède la composition suivante :

		Calculé.	
Fluorure d'aluminium.	59,7	Al^2Fl^3..	57,3
Eau	40,3	7 HO...	42,7
	100,0		100,0

C'est un hydrate dont la composition, un peu variable avec le degré de dessiccation, doit être représentée par la formule

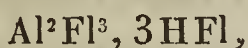


en tenant compte de la facilité avec laquelle elle perd de l'eau par l'application de la moindre chaleur.

Tous ces composés sont exempts de silice et se résolvent au rouge en fluorure d'aluminium que l'on peut volatiliser dans un creuset de platine au rouge blanc. Cette opération, qui ne s'effectue jamais sans que l'oxygène de l'air puisse

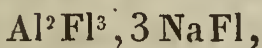
intervenir, n'est jamais bien complète, en ce sens qu'on obtient toujours dans le creuset de platine un faible résidu d'alumine souvent cristallisée.

Il est assez extraordinaire que le fluorure d'aluminium, si insoluble dans l'eau, si parfaitement inattaquable par les acides, se présente dans cette circonstance sous la forme d'un hydrate dissous dans un liquide tout à fait neutre. On peut supposer, pour expliquer ce fait, qu'il y a un acide hydrofluo-aluminique de la composition



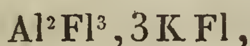
$$Al^2Fl^3, 3HFl,$$

analogue par conséquent à l'acide hydrofluosilicique et dont la cryolite



$$Al^2Fl^3, 3NaFl,$$

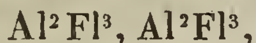
serait un sel neutre aussi bien que la cryolite de potasse



$$Al^2Fl^3, 3KFl,$$

qu'on peut préparer en versant dans un sel de potasse une solution d'alumine dans l'acide fluorhydrique.

Dans ce cas le fluorure d'aluminium soluble ne serait pas autre chose qu'un fluo-aluminate neutre d'alumine (en me servant de l'ancienne nomenclature adoptée pour les fluosilicates) :



$$Al^2Fl^3, Al^2Fl^3,$$

ou de l'acide hydrofluo-aluminique $Al^2Fl^3, 3HFl$, dans lequel chaque équivalent d'hydrogène serait remplacé, d'après la règle de formation ordinaire des sels neutres d'alumine, par $\frac{2}{3}$ d'équivalent d'aluminium.

Quant à l'acide hydrofluo-aluminique, on le prépare en partageant une certaine quantité d'acide fluorhydrique en deux portions égales, qu'on mélange après qu'on a saturé l'une d'elles avec de l'alumine.

Les analyses précédentes ont été faites par le procédé

suivant : On place la matière pesée dans une nacelle de platine tarée, et on introduit celle-ci dans un petit tube de verre vert effilé à une de ses extrémités et fermé à l'autre bout par un bouchon traversé par un tube de verre. On y fait passer un courant d'hydrogène sec, et on chauffe la nacelle et le tube avec une flamme d'alcool ou de gaz jusqu'à 400 ou 500°. De l'eau et de l'acide fluorhydrique se dégagent et attaquent fortement le verre. On pèse la nacelle après l'opération. La perte donne l'eau et l'acide fluorhydrique. Le poids du résidu donne le fluorure d'aluminium. Celui-ci doit être presque entièrement volatil au blanc.

Dans la même nacelle on pèse une nouvelle quantité de matière qu'on mélange avec sept à huit fois son poids de litharge pure, fondue et pulvérisée. On pèse le tout et on remet la nacelle dans le tube de verre dans lequel on fait passer un courant d'azote sec (*voyez* l'appareil pour produire l'azote dans les analyses, dans le t. XXXV de la 3e série des *Annales de Chimie et de Physique*, p. 442), on chauffe la matière sans faire fondre la litharge et il ne s'en exhale que de l'eau. Le tube de verre, s'il est neuf, ne doit pas être attaqué. On pèse après l'opération. La perte de poids donne l'eau de cristallisation de la matière, plus l'eau formée aux dépens de l'oxyde de plomb qui s'est transformé en fluorure et de l'acide fluorhydrique, dont le fluor est resté combiné au plomb. Avec ces deux pertes et au moyen de deux équations du premier degré, on obtient la composition de la matière analysée. En appelant a la perte dans l'hydrogène, b la perte dans l'azote et au contact de l'oxyde de plomb, on a

$$x + y = a,$$

$$\frac{9x}{20} + y = b,$$

dans lesquelles x représente l'acide fluorhydrique et y l'eau.

Il est clair que les quantités d'acide fluorhydrique sont proportionnelles à $a - b$, et que lorsque $a = b$ elle est nulle.

C'est ce qui arrive toutes les fois qu'on analyse du fluorure d'aluminium neutre.

J'ai obtenu dans ces analyses des échantillons très-beaux de fluorure d'aluminium. C'est en effet la méthode la plus économique et la plus expéditive pour préparer cette belle substance (1). J'ai réussi en particulier à en obtenir de transparents, ce qui m'a permis d'observer leur influence sur la lumière polarisée. J'ai été fort étonné de voir ces cristaux que je croyais cubiques rétablir sensiblement la lumière entre les deux prismes de Nicol. J'ai repris mes mesures et j'ai trouvé en effet que l'angle de cette matière n'était pas tout à fait droit, mais égal à 88°,20 ou 88°,30, ce qui est assez difficile à déterminer exactement à cause du faible éclat des faces dans les matières fluorées et dans celle-ci en particulier.

Le fluorure d'aluminium cristallise donc en rhomboèdres de 88°,30 environ et non en cubes, comme je l'avais cru jusqu'ici. (Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 79, les propriétés de cette matière.) Si on voulait préparer artificiellement la cryolite, la meilleure méthode consisterait dans le traitement du kaolin non ferrugineux par l'acide hydrofluosilicique qui donnerait du fluorure d'aluminium; en faisant réagir sur du sel

---

(1) On le prépare aussi très-facilement à l'état amorphe en fondant un mélange de cryolite et de sulfate d'alumine sec, équivalent à équivalent; on obtient du sulfate de soude et du fluorure d'aluminium qu'on sépare par l'eau. Le fluorure est ensuite distillé dans un tube de charbon de cornues au milieu d'un courant d'hydrogène. C'est ainsi que le capitaine Caron et moi nous nous sommes procuré le fluorure d'aluminium, avec lequel nous avons reproduit par voie sèche quelques minéraux artificiels. M. Damour et moi nous en avons obtenu également en chauffant au rouge blanc la wawellite.

marin le même acide un peu concentré et à chaud, on obtiendrait de l'acide chlorhydrique gazeux et du fluosilicate de soude (1). En calcinant celui-ci dans un moufle, on le transforme en fluorure de sodium qui, mélangé et fondu avec le fluorure d'aluminium, donnerait de la cryolite.

La cryolite s'obtient aussi en traitant du fluorure de sodium par le fluorure d'aluminium hydraté : elle se précipite à l'état pulvérulent. Quant à l'acide hydrofluosilicique, je l'ai préparé dans toutes mes expériences en faisant passer de la vapeur d'eau ou mieux de l'eau tombant goutte à goutte sur un mélange grossier de grès et de fluorure de calcium concassés et chauffés au rouge avec une cornue de grès tubulée, en condensant les vapeurs de l'acide hydrofluosilicique liquide assez concentré pour marquer 17° au pèse-sel et qu'on peut amener par la concentration jusqu'à 29 ou 30°. Il ne se dépose pas trace de silice dans cette opération. L'acide hydrofluosilicique, qu'on prépare au moyen du fluorure de silicium et de l'eau, ne marque que 4 ou 5° quand l'eau est déjà solidifiée par la gelée de silice.

A 7° Baumé, l'acide hydrofluosilicique dissous contient d'acide anhydre ($2SiFl^3,3HFl$) 66 grammes par litre.

A 29°, il contient 325 grammes par litre et possède sa concentration maximum.

J'ai fait ces déterminations en prenant 10 centimètres cubes de l'acide à essayer et en le traitant par une dissolution alcoolique d'acétate de potasse, lavant par l'alcool le fluosilicate de potasse qui paraît gommeux, mais qui se laisse parfaitement bien traverser par les liquides. On fait sécher le filtre et on pèse le fluosilicate après l'avoir chauffé à l'étuve. Le fluosilicate de potasse et le fluosilicate de soude sont des sels cristallins et assez denses, qui ne parais-

---

(1) A froid on obtient une solution d'acide chlorhydrique et du fluosilicate de soude presque insoluble qui se précipite.

sent gélatineux et transparents que parce que leur indice de réfraction est à peine supérieur à l'indice de l'eau elle-même. L'acide hydrofluosilicique à 29° est un acide très-énergique qui chasse presque tous les acides, l'acide sulfurique excepté, par la chaleur; il ne peut se conserver dans le verre : mais il n'attaque ni le bois ni les matières organiques, et on peut l'enfermer dans de petits tonneaux. Il transforme le verre en fluosilicate de soude avec assez de rapidité. Son action sur le grès des bonbonnes est sensiblement nulle. Je suis persuadé qu'il aura des applications industrielles d'une grande importance, quand on saura le fabriquer avec économie.

3° *Du fer et des pyrites.* — L'argile peut remplacer le kaolin pour la préparation des produits alumineux purs. Mais il ne faut pas croire qu'on puisse enlever des argiles le fer qu'elles contiennent en les traitant par l'acide muriatique. On dissout ce qui est à l'état d'oxyde : mais il reste du fer à l'état de pyrite. Pour purifier entièrement les argiles, il faut les faire digérer avec une solution d'acide hypochloreux ou d'acide hypochlorique qu'on prépare très-facilement par un procédé qui a été donné par MM. Calvert et Davies (en faisant chauffer au bain-marie un mélange d'acide oxalique et de chlorate de potasse en parties égales et recueillant le gaz dans l'eau). C'est le procédé analytique que je fais suivre depuis quelques années à mes Élèves de l'école Normale, pour dissoudre les sulfures métalliques et pour doser la pyrite des argiles et des calcaires à chaux hydraulique. La pyrite est transformée en sulfate de fer au contact de l'acide hypochloreux, qui n'attaque pas le sesquioxyde et le carbonate de fer.

Les argiles ainsi traitées deviennent blanches et immédiatement propres à la fabrication des produits alumineux purs par les procédés que je viens de décrire.

4° *Du vanadium.* — Pendant que je faisais sur le mi-

nerai des Baux les recherches qui ont été décrites plus haut, M. Terreil m'apprit que M. Beauvallet croyait avoir trouvé de petites quantités de vanadium dans les argiles des environs de Paris. Je mentionnai dans les termes suivants cette découverte intéressante qui n'avait reçu aucune publicité, dans le compte rendu que je fis de mes propres expériences à l'Académie des Sciences de Paris (1) : « J'ai entendu dire, à propos de recherches qui ne m'appartiennent pas, que le vanadium serait encore plus » commun qu'on ne pourrait le penser. Si les expériences » auxquelles je fais allusion se confirment, elles donne» ront un plus grand intérêt encore à une matière aujour» d'hui extrêmement rare, mais que les travaux de Sefstrom, » Berzelius, de M. Wöhler, de M. H. Rose, ont fait pour» tant connaître d'une manière complète. »

Et, en effet, un peu plus tard M. Beauvallet publia lui-même ses propres recherches. Ce jeune chimiste m'a montré du vanadate d'ammoniaque très-bien cristallisé, qu'il avait extrait des argiles de Gentilly. M. Terreil les a confirmées depuis en décelant dans les argiles réfractaires de Forges-les-Eaux de petites quantités de vanadium.

Il paraît donc bien établi que dans toutes les matières alumineuses et souvent dans les matières ferrifères la présence du vanadium peut être constatée. Le capitaine Caron en a vu dans l'émeril de Naxos, dans un certain nombre d'aluminates naturels et enfin dans un minerai de fer très-abondant exploité dans le département du Cher.

---

(1) Voyez *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 210-301.

CHAPITRE III.

DE LA CRYOLITE.

Depuis la découverte et l'exploitation d'un gîte important de cette curieuse matière sur les rivages de la mer dans le Groënland, on en a fait des applications importantes. Le Dr Percy, qui en a reçu le premier, en a retiré de l'aluminium presque en même temps que M. H. Rose et que moi-même à qui M. Hofmann avait envoyé quelques échantillons de cryolite. Elle est employée aujourd'hui dans les trois usines où on fabrique l'aluminium, soit comme fondant, soit comme matière première à décomposer par le sodium.

Dès les premiers moments de son introduction en Europe, elle a été employée à Stettin, si je ne me trompe, et certainement en Danemark, comme matière propre à donner de la soude et des savons alumino-sodiques. C'est pour cela qu'elle a été connue d'abord dans le commerce sous le nom de soude minérale. Le procédé employé en Danemark et en Prusse où on l'a utilisée pour la première fois, consiste à la traiter par un lait de chaux à la température de l'ébullition de l'eau. Si la chaux est bien dosée et si la quantité d'eau est suffisante, le mélange se transforme intégralement en fluorure de calcium et aluminate de soude. Cette réaction se fait atomiquement et d'une manière complète ; on en verra tout à l'heure une vérification.

On a fabriqué avec cet aluminate de soude un savon retenant une quantité d'eau énorme à cause de l'alumine ou du stéarate d'alumine qui peuvent s'y former. On a traité également l'aluminate par l'acide carbonique gazeux, qui le transforme en carbonate de soude et en un précipité alumineux très-dense qu'on a pris pour de l'alumine, mais qui n'est en réalité qu'un carbonate de soude et d'alumine.

J'ai reçu en effet, il y a quelques années, de Copenhague un échantillon de cette alumine séchée à l'air ou à l'étuve,

produit très-constant dans sa composition et qui paraissait dépouillé de soude, puisqu'il n'avait plus de goût. Son analyse m'a donné les nombres suivants :

Alumine.	44,8
Carbonate de soude.	20,1
Carbonate de chaux.	0,7
Eau et acide carbonique.	34,4
	100,0

Cependant des lavages très-prolongés à l'eau bouillante finissent par le décomposer, mais jamais entièrement, et les quantités de soude et d'acide carbonique qui y restent y indiquent entre ces éléments une véritable combinaison que l'eau ne détruit que peu à peu.

1° *Phosphore.* — J'y ai trouvé aussi avec le nitrate cérique (1) une quantité notable d'acide phosphorique que je n'ai pas dosée définitivement à cause de la difficulté invincible qu'on éprouve à séparer de petites quantités d'acide phosphorique de l'alumine, quand celle-ci est prédominante.

A l'usine d'aluminium de Nanterre on a voulu se servir de cette alumine pour en faire du chlorure double d'aluminium et de sodium, en la mélangeant avec du sel marin et du charbon ; mais on a été fort étonné de trouver dans les premiers produits de la réaction du chlore sur le mélange alumineux une grande quantité de phosphore, qui venait se condenser et brûler dans les parties extérieures de l'appareil.

On voit donc qu'il existe du phosphore dans la cryolite, et malheureusement cette matière se transporte dans tous les produits qu'on en tire pour les souiller d'une manière

(1) M. Damour et moi nous avons cherché à utiliser l'insolubilité remarquable du phosphate cérique dans l'acide nitrique pour doser l'acide phosphorique uni à l'alumine. Nous publierons bientôt dans ce recueil les résultats de nos recherches à cet égard.

toujours nuisible. M. Persoz, qui avait examiné des aluminates de soude provenant d'une fabrique d'aluminium de Rouen, y avait aussi constaté la présence de l'acide phosphorique, d'après une communication qu'il a bien voulu me faire. Enfin M. Morin et moi nous avons constaté, chacun de notre côté, la présence du phosphore en quantité assez notable dans l'aluminium fabriqué exclusivement avec la cryolite et pris dans le commerce.

Voici le procédé qu'il faut employer pour cela : on dissout l'aluminium dans de l'eau régale fortement chargée d'acide nitrique, on évapore la solution filtrée en présence d'un grand excès d'acide nitrique, et quand la plus grande partie de l'acide est chassé, on verse la liqueur un peu étendue dans le réactif de M. H. Rose, c'est-à-dire dans du molybdate d'ammoniaque dissous par l'acide nitrique; on chauffe un peu et on estime la proportion de phosphore par la quantité de phosphomolybdate jaune précipité ou par la couleur de la liqueur.

C'est une des nombreuses matières avec le sel marin, les fluorures, le silicium, le zinc, qu'il faut rechercher dans l'aluminium du commerce. Je renverrai pour les détails de cette analyse à la petite brochure que j'ai publiée (1) sur cette matière; mais je profiterai de cette occasion pour engager les personnes très-nombreuses qui ont cherché dans ces derniers temps à constater les propriétés de l'aluminium, à faire une analyse consciencieuse du métal sur lequel elles opèrent. Le commerce le livre aujourd'hui à des états de pureté très-variables; et les résultats discordants qui ont été publiés à propos de quelques-unes des réactions de l'aluminium proviennent des matières diverses et toutes nuisibles qui s'y rencontrent. L'aluminium préparé par le chlorure d'aluminium renferme principalement du fer et des chlorures, à cause du fondant. Celui qui vient de la

(1) *De l'Aluminium*, chez Mallet-Bachelier. Paris, 1859.

cryolite, quand on emploie exclusivement cette matière à la préparation du métal, contient du silicium, des fluorures en assez grande quantité et, comme on vient de le voir, du phosphore. Aussi ne faut-il considérer comme définitivement acquis les résultats qu'on obtient dans ses recherches, qu'après s'être assuré par l'analyse de la pureté de la matière sur laquelle on a opéré.

2° *Analyse de la cryolite.* — Berzelius a donné la composition de la cryolite, il l'a analysée au moyen de l'acide sulfurique. J'ai répété son analyse et j'ai publié des nombres parfaitement concordants avec les siens. Il était utile de recommencer cette analyse en employant le procédé danois, c'est-à-dire au moyen de la chaux, pour en constater la valeur. Voici comment j'ai procédé en opérant sur 1 gramme de cryolite pulvérisée.

Je l'ai mélangée avec le produit de la calcination de 1gr,059 de carbonate de chaux parfaitement pure, j'ai ajouté une assez grande quantité d'eau et j'ai fait bouillir en remplaçant l'eau au fur et à mesure qu'elle disparaissait par évaporation.

L'aluminate de soude filtré a été évaporé avec un excès d'acide nitrique, le produit solide a été chauffé à 200 ou 300° et repris par de l'eau contenant du nitrate d'ammoniaque et un peu d'ammoniaque qui a laissé de l'alumine compacte et à peu près anhydre qu'on a calcinée et pesée. La liqueur contenant les nitrates dont on précipite des traces de chaux a été évaporée et transformée en carbonate par un excès d'acide oxalique, un peu d'acide tartrique et la calcination. Le produit, entièrement soluble, n'a laissé aucun résidu et a été transformé en chlorure de sodium qu'on a pesé avec les précautions ordinaires. On a obtenu ainsi :

Aluminium......	12,7
Sodium.........	31,8
Fluor p. d.	55,5
	100,0

Ces nombres sont les mêmes que ceux qui ont été obtenus par l'autre méthode.

3° *Vanadium.* — Pour trouver le vanadium qui existe en petite quantité dans la cryolite, j'en ai pris 50 grammes que j'ai pulvérisés et fait fondre avec trois fois leur poids de potasse caustique et quelques grammes de nitre. Le mélange est pâteux et presque liquide au rouge qu'on ne peut monter bien haut à cause de la fusibilité du creuset d'argent qui sert à l'expérience. La masse est coulée dans une capsule d'argent refroidie, elle est vert bleuâtre : on la dissout dans l'eau, qui prend une couleur verte intense; il reste pourtant un faible résidu cristallin et ocreux qui sera examiné plus tard.

Quelques gouttes d'alcool précipitent le manganèse et rendent incolore la liqueur, qu'on filtre et qu'on sursature d'hydrogène sulfuré. On obtient d'abord une légère coloration brune due à un dépôt de sulfure d'argent ou de plomb, mais insensible, puis il se dépose de la cryolite sous la forme d'un précipité pulvérulent, transparent et d'apparence gélatineuse (1); enfin la liqueur se colore en rouge de sulfovanadite de potasse. On filtre, on traite par l'acide chlorhydrique pour saturer presque exactement la liqueur, en y maintenant une légère réaction acide. On chauffe, on rassemble le précipité brun et pesant sur un filtre, on grille le sulfure, on fond l'acide vanadique et on le pèse (2).

Ces 50 grammes de cryolite m'ont donné 55 milligrammes d'oxyde rouge de manganèse et 9 milligrammes d'acide

---

(1) Cette cryolite contient un peu d'alumine et du potassium qui est entré dans sa composition à la place d'une quantité équivalente de sodium transformée en soude.

(2) Essayé au chalumeau, il donne avec le sel de phosphore une coloration verte intense au feu de réduction et jaune au feu d'oxydation. Repris par l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore et produit une dissolution rouge qui par l'évaporation se transforme en chlorure bleu d'azur caractéristique du vanadium.

vanadique, soit :

Oxyde de manganèse...	0,0011
Acide vanadique.......	0,00018

Du sesquioxyde de fer se trouvait dans le résidu insoluble dans l'eau et qui se composait de cryolite non attaquée, d'un peu de sesquioxyde de fer et enfin d'un peu d'argent enlevé par la potasse au creuset où s'est faite l'attaque.



OBSERVATIONS

Sur la présence de quelques éléments ordinairement très-rares dans des substances plus communes;

Par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

J'ai fait voir dans un précédent Mémoire que le vanadium se rencontrait dans des matières alumineuses très-abondantes dans la nature, et les recherches de M. Beauvallet et de M. Terreil ont démontré dans les argiles les plus communes la présence de ce métal si rare jusqu'alors. La méthode que j'ai appliquée à la démonstration de ce fait inattendu m'a permis de constater dans certains minéraux relativement assez abondants l'existence de quelques-unes des substances que la nature ne nous montre que très-rarement dans les formations minérales. Je vais m'occuper successivement de quelques matières que j'ai étudiées à ce point de vue.

1° *Rutile.*

Le rutile de Saint-Yrieix, qu'on trouve très-facilement aujourd'hui dans le commerce, possède une composition

très-curieuse que je vais examiner, en exposant la méthode d'analyse que je lui appliquée pour résoudre le problème spécial que je me suis posé.

Le rutile pulvérisé est chauffé avec trois ou quatre fois son poids d'hydrate de potasse auquel on a mélangé un peu de nitre. Cette attaque se fait au rouge et dans un vase de fer, quand on opère sur de grandes quantités.

On traite par l'eau la masse refroidie et pulvérisée, il reste à l'état insoluble du surtitanate de potasse, de l'oxyde de fer, du silico-aluminate de potasse, etc., et on obtient une solution alcaline fortement colorée en vert et dont on sépare le principe colorant, le manganèse, par quelques gouttes d'alcool. On filtre et on traite par l'hydrogène sulfuré en excès la liqueur, qui devient bientôt d'un beau rouge pourpre. Il se précipite un peu d'acide titanique et quelquefois des sulfures colorés; on filtre et on sature exactement la liqueur par de l'acide muriatique; on chauffe légèrement et quand tout le gaz sulfhydrique a disparu, on sépare par le filtre une poudre brune et pesante qu'on grille au rouge dans un vase de platine. On obtient alors une substance fusible de couleur foncée et un sublimé blanc, cristallin.

La matière fusible est de l'acide vanadique, reconnaissable à tous ses caractères les plus tranchés : coloration du sel de phosphore en vert au feu de réduction, en jaune au feu d'oxydation, puis par celle du nitre en rouge orangé, formation très-facile d'un chlorure jaune foncé qui se produit avec dégagement de chlore au contact de l'acide chlorhydrique, et qui devient bleu d'azur quand on chasse l'excès d'acide chlorhydrique. La matière volatile est de l'acide molybdique qui colore le sel de phosphore au feu de réduction en noir bleuâtre et qui avec l'acide phosphorique et l'ammoniaque donne un pospho-molybdate jaune, insoluble, etc.

100 grammes de rutile donnent par ce procédé $1^{gr},030$

de sulfures grillés ou mélange d'acide dont la composition est la suivante :

	gr
Acides titanique et stannique avec du platine des vases.	0,211
Acide vanadique...........................	0,323
Acide molybdique..........................	0,486
	1,020

On voit que le rutile est une matière dont on peut extraire le vanadium avec le plus grand avantage.

2° *Cérite de Batnas.*

Quand on traite 100 grammes de cérite par la potasse fondue et l'acide sulfhydrique en excès par le procédé qui vient d'être décrit, on obtient par la précipitation du sulfo-sel, au moyen de l'acide chlorhydrique et le grillage en vases clos et à basse température, un mélange d'acide qui a la composition suivante :

	gr
Acide titanique.......................	0,050
Acide tellureux et traces de vanadium.....	0,510
	0,560

Cette proportion d'acide tellurique a été fournie par 100 grammes de cérite. Quant à la cérite, je la devais à l'obligeance extrême du savant professeur de chimie à l'école des mines de Stockholm, M. Bahr, qui a bien voulu m'en envoyer des quantités considérables.

C'est avec ces précieux matériaux que M. Damour et moi nous avons préparé les éléments d'un travail en cours d'exécution sur les métaux si nombreux et si difficiles à séparer qui ont été découverts par l'illustre chimiste danois, M. Mosander.

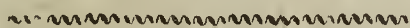
3° *Wolfram.*

J'ai pu constater dans le wolfram de Saint-Léonard de petites quantités d'acide tantalique, mais en si faibles pro-

portions, que je n'aurais pas osé en parler ici, si ce fait ne venait confirmer la découverte qu'a faite M. Damour de l'acide tantalique dans le wolfram de Chanteloube dans le Limousin.

4° *Cryolite.*

J'ai trouvé également dans la cryolite de très-petites quantités d'une matière qui a tous les caractères de l'acide hyponiobique. Je n'en ai pourtant pas eu assez pour avoir pu l'examiner dans toutes ses réactions. Mais l'opinion que je me suis formée à cet égard est corroborée par ce fait qu'on a rencontré de la niobite dans la cryolite du Groënland. J'en ai déposé à l'École des Mines un bel échantillon trouvé dans de gros fragments de ce minéral.



SUR LE MOUVEMENT GYRATOIRE D'UNE MASSE LIQUIDE qui s'écoule par un orifice circulaire pratiqué en mince paroi au centre de la base circulaire d'un vase cylindrique;

Par M. F. LAROQUE.

M. Magnus, de Berlin, a publié, en mai 1855, un Mémoire très-remarquable intitulé : *Recherches hydrauliques* (1). Un extrait de ce Mémoire a été inséré par les soins de M. Verdet dans ce recueil. M. Magnus, après avoir indiqué dans son Mémoire toutes les conditions auxquelles doit satisfaire l'écoulement d'un liquide par un orifice en mince paroi, afin que la constitution physique de la veine ne puisse être influencée que par l'inertie et la cohésion des molécules, ajoute (2) : « Et même dans le cas où toutes ces

(1) *Hydraulische Untersuchungen* von G. Magnus, professor an der Universitat zu Berlin. Aus Poggendorff's *Annalen der Physich und Chemie*, t. XCV, mai 1855.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 390.

conditions sont remplies, le jet liquide devient constamment irrégulier peu de temps après que l'écoulement a commencé. Il se produit alors dans le liquide un mouvement de rotation, et si l'écoulement dure plus longtemps, ce mouvement de rotation se propage non-seulement sur une grande partie du fond, mais il s'étend jusques aux couches supérieures du liquide. Une pareille rotation du liquide se produit toutes les fois que le mouvement de toutes les molécules liquides qui se trouvent au fond du vase n'est pas le résultat d'une cause commune. Il ne se produit pas de rotation si les directions du mouvement de toutes les molécules qui se trouvent au fond passent par un seul point, le point-milieu de l'orifice. Mais si ces directions quelque part doivent être changées par quelque cause perturbatrice, un obstacle se trouvant au fond du vase, un mouvement provoqué dans le liquide par une influence extérieure, alors il doit se produire un mouvement de rotation résultant de ce que toutes les directions ne convergent pas vers le même point. Or ces influences qui troublent la régularité de l'écoulement sont tout à fait inévitables. De là vient qu'après un court espace de temps le liquide prend toujours un mouvement gyratoire qui se propage de proche en proche, à partir du fond du vase jusqu'à la surface libre et dans toute la masse liquide. »

Nous ferons remarquer immédiatement que M. Magnus ne fait mention, dans aucune partie de son Mémoire, de la direction particulière du mouvement gyratoire, dont la permanence, si elle existe, aurait échappé à sa perspicacité, permanence qui du reste est incompatible avec les causes que M. Magnus assigne au mouvement gyratoire.

On a lu, dans les *Comptes rendus* (1), une Note de

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 637.

M. Perrot, dans laquelle ce physicien décrit l'expérience suivante : « Je me sers d'un baquet circulaire de grande dimension, plein d'eau et solidement établi sur des supports bien fixes. Je détermine l'écoulement par un trou circulaire percé en mince paroi au fond et au centre du baquet.

» Maintenant si je répands à la surface, suivant un des rayons, une ligne de poussières flottantes, j'observe pendant l'écoulement que ce rayon, d'abord rectiligne, se courbe suivant une ligne dont les parties les plus voisines du centre se portent sensiblement à droite de la position qu'elles auraient occupées si elles eussent suivi exactement le rayon.

» Quand elles arrivent près du centre d'écoulement, elles tournent en spirale, et leur mouvement, vu des bords du baquet, est encore à droite. L'expérience, répétée un grand nombre de fois, a toujours donné le même résultat. Avant de déterminer l'écoulement et pour éviter tout soupçon de vitesse acquise dans le liquide, je laisse l'eau du baquet en repos pendant une journée entière, et je m'assure, par l'inspection attentive des petits corps flottants à la surface, que le liquide est parfaitement en repos avant l'ouverture de l'orifice d'écoulement. »

M. Perrot a cru voir dans cette expérience une confirmation expérimentale du principe théorique que nous allons énoncer, principe incontestablement acquis à la science, après la discussion à laquelle il a donné lieu dans le sein de l'Académie des Sciences et à laquelle ont pris part ses membres les plus compétents.

« Un filet liquide, mis en mouvement dans une direction rectiligne sur un plan horizontal dans l'hémisphère boréal, a toujours une tendance à dévier vers la droite, tendance qui est un effet immédiat du mouvement diurne de la terre. »

M. Perrot ignorait sans doute le travail de M. Magnus que nous avons signalé ; car, dans le cas contraire, il aurait

pris à tâche de prouver que le savant de Berlin n'avait pas assigné sa véritable cause au mouvement gyratoire qu'il avait observé.

Ainsi donc, tandis que M. Perrot prétend que le mouvement diurne de la terre est la cause unique du mouvement gyratoire qui se manifeste pendant l'écoulement d'une masse liquide d'abord tranquille, M. Magnus, au contraire, attribue pour cause principale à ce mouvement gyratoire les inégalités qui existent inévitablement sur le fond du vase où est percé l'orifice d'écoulement, etc.

Cette divergence d'opinions rendait necessaires de nouvelles recherches pour faire connaître incontestablement où est la vérité. Je vais rendre compte des résultats de celles que j'ai entreprises dans ce but.

J'ai employé un vase cylindrique de zinc de 50 centimètres de hauteur sur 80 centimètres de diamètre, renforcé par deux cercles en fer, l'un placé à la base, l'autre au sommet. Le fond de ce vase, disposé à la manière de celui du vase dont M. Magnus s'est servi pour ses recherches hydrauliques, est muni d'un orifice circulaire de 1 centimètre de diamètre, percé en mince paroi. Sur le pourtour du vase on a pratiqué deux fentes placées dans un même plan diamétral. Chacune d'elles, large de 2 centimètres environ, est fermée par une lame de glace à faces planes et parallèles. Ces deux fenêtres vitrées permettent ainsi d'observer ce qui se passe dans toute la masse liquide pendant l'écoulement. Le vase est établi sur un trépied très-solide en bois de 1^m, 40 de hauteur, reposant sur le sol du laboratoire au rez-de-chaussée. L'orifice d'écoulement est fermé avec un bouchon de liége que l'on arrache brusquement et normalement au fond à l'instant où l'on veut faire écouler le liquide. Le jet est reçu dans un entonnoir adapté à l'extrémité supérieure d'un tuyau qui conduit le liquide hors du laboratoire. Le support de l'entonnoir et du tuyau est indépendant de celui du vase cylindrique. Pour opérer le rem-

plissage, on a conduit l'eau de la fontaine du laboratoire jusqu'au fond du vase au moyen d'un long tuyau en caoutchouc. L'eau a pris chaque fois un mouvement de rotation général dont la direction était déterminée par celle du jet sortant du tuyau. Du reste, quel que soit le mode de remplissage d'un vase cylindrique, l'agitation qu'il provoque se transforme le plus souvent en un mouvement gyratoire de toute la masse, plus ou moins régulier autour de l'axe du vase. Je vais maintenant rendre compte des trois séries d'expériences distinctes que j'ai réalisées avec cet appareil.

EXPÉRIENCES.

Première série. Le vase a été rempli jusqu'à une hauteur de 15 à 20 centimètres au-dessus du fond trois fois consécutivement. Pendant le premier remplissage, le liquide a possédé un mouvement gyratoire de la gauche vers la droite d'un observateur faisant face au vase et regardant l'axe; pendant le second, il s'est manifesté un mouvement gyratoire de sens contraire; enfin, pendant le troisième, le liquide a tourné de gauche à droite. L'écoulement a commencé, après chacun des deux premiers remplissages, à l'instant où les molécules de la surface ont paru posséder une immobilité complète. On a vu peu de temps après les parcelles flottantes au-dessus de l'orifice prendre un mouvement gyratoire de même sens que celui qui préexistait. Ce mouvement, dont la vitesse s'accélère, rayonne du centre vers la circonférence. Toutefois, au moment où il commence, et après même que sa vitesse est devenue assez grande, les parcelles flottantes placées à une faible distance de l'axe, et à plus forte raison celles qui en sont le plus éloignées, paraissent immobiles. Elles ne se déplacent pas de la circonférence vers le centre en suivant un rayon avant de prendre part au mouvement gyratoire. Mais après que la couche liquide a été réduite à une épaisseur de quelques

millimètres, on a vu les parcelles flottantes situées loin de l'axe se mettre en mouvement de la circonférence vers le centre en suivant d'abord un rayon, puis s'en écarter au moment de la rencontre avec celles qui tournent et qui couvrent au-dessus de l'orifice un cercle de 2 centimètres au plus de rayon.

En troisième lieu, l'écoulement n'a commencé que dix-sept heures au moins après le remplissage terminé, qu'après l'extinction dans toute la masse de l'agitation qu'il avait provoquée. Pendant cette troisième expérience il ne s'est manifesté une tendance à peine sensible à un mouvement gyratoire de gauche à droite qu'à partir de l'instant où la charge a été réduite à 3 centimètres. Enfin, ce mouvement gyratoire au-dessus de l'orifice n'a été précédé par aucun transport rectiligne horizontal des parcelles flottantes de la circonférence vers le centre.

Deuxième série. Cette seconde série comprend un très-grand nombre d'expériences. Pour chacune d'elles le vase a été rempli en totalité; et l'écoulement n'a commencé que vingt-quatre heures au plus tôt après le remplissage terminé. Il ne restait alors aucune trace sensible de l'agitation qu'il avait produite et qui s'était manifestée dans certains cas par un mouvement gyratoire de gauche à droite, dans d'autres cas par un mouvement gyratoire de droite à gauche. Pendant l'écoulement on n'a jamais vu les parcelles flottantes se mettre en mouvement de la circonférence vers le centre en suivant d'abord un rayon. On a déposé tranquillement sur la surface de l'eau des parcelles de sciure de bois légèrement humides, et on les a vues toujours tomber lentement dans une direction verticale jusqu'au fond du vase. On a utilisé comme repères pour constater cette direction les bords verticaux des fenêtres. Souvent encore on a vu des bulles d'air s'élever tranquillement du fond du vase jusqu'à la surface de l'eau en suivant une direction verticale, à la manière des ballons dans l'atmosphère parfaitement calme.

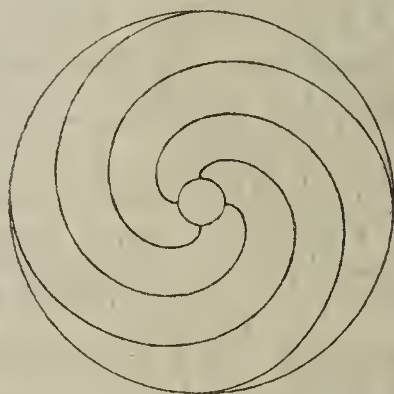
Quant aux parcelles de sciure de bois déposées sur la surface de l'eau autour de l'axe de l'orifice et sur un cercle de 10 centimètres de rayon au plus, elles sont tombées lentement, d'un mouvement sensiblement uniforme dans des directions verticales jusqu'à une distance de l'orifice d'environ 10 centimètres, à partir de laquelle elles ont convergé régulièrement vers l'orifice en prenant un mouvement accéléré. Mais on n'a pas pu constater qu'elles participaient à un mouvement gyratoire.

C'est seulement après que la couche liquide a été réduite à une épaisseur de 2 centimètres environ que l'on a vu les parcelles flottantes au-dessus de l'orifice prendre un mouvement gyratoire. Il n'est régulier ni dans sa direction ni dans sa vitesse. On l'a vu fréquemment s'accélérer d'abord, puis se ralentir et s'arrêter, pour recommencer encore, mais en sens contraire. Ce mouvement gyratoire observé a pour cause la dissymétrie des filets liquides qui convergent vers l'axe de l'orifice, dissymétrie qui peut être le résultat d'une faible inclinaison du fond du vase, des obstacles que peuvent rencontrer sur ce fond les filets liquides, un mouvement provoqué dans le liquide par une influence extérieure. Quant au ralentissement et au changement de direction de ce mouvement, nous pensons qu'ils peuvent résulter de la direction et de la vitesse que possèdent les parcelles flottantes par rapport à la direction et à la vitesse de celles qui tournent déjà au-dessus de l'orifice et au moment où celles-ci sont choquées par les premières. Il suffit que la quantité de mouvement de celles qui tendent à contrarier le mouvement gyratoire existant l'emporte sur la quantité de mouvement de celles qui tendent à accélérer ce mouvement pour qu'il se ralentisse, s'arrête, et enfin pour qu'il puisse se reproduire en sens contraire, et ainsi de suite, consécutivement et alternativement.

Troisième série. Enfin, le disque circulaire percé de l'orifice en mince paroi plane a été remplacé par un disque

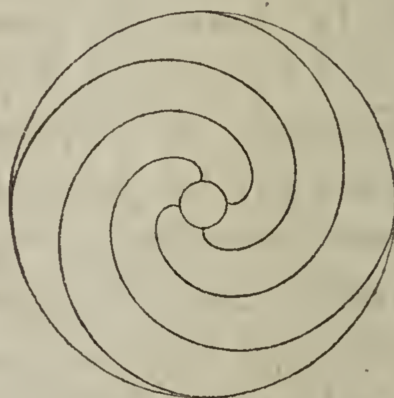
circulaire sur lequel on avait soudé quatre fils métalliques de 2 millimètres au plus de diamètre. Ces fils partant des extrémités de deux diamètres rectangulaires de l'orifice sont contournés, en allant de l'orifice vers la circonférence du disque, suivant des courbes qui ressemblent aux développantes de la circonférence de l'orifice. Mais tandis que l'on a employé pour certaines expériences un disque où la courbure des fils tendait à faciliter un mouvement gyratoire de gauche à droite (*fig.* 1), pour d'autres on

Fig. 1.



a remplacé ce premier disque par un second où la courbure des fils devait produire un mouvement gyratoire de gauche à droite (*fig.* 2). Pour chaque expérience, l'agitation produite

Fig. 2.



par le remplissage était complétement éteinte lorsque l'écoulement a commencé. Les parcelles de sciure de bois déposées sur la surface de l'eau pendant l'écoulement sont tombées en suivant sensiblement la même direction que si le fond

autour de l'orifice était resté plan. La veine, sans être contournée en hélice d'une manière appréciable, a présenté une section droite cruciforme (*fig.* 3). Cependant, à

Fig. 3.



partir de l'instant où la charge a été réduite à 1 décimètre environ, les parcelles flottantes au-dessus de l'orifice ont commencé à trahir un mouvement gyratoire. Sa vitesse a augmenté à mesure que la charge diminuait. Enfin, ce mouvement gyratoire que la plus faible résistance pouvait arrêter, n'était réellement bien prononcé qu'à partir du moment où la charge était réduite à 2 centimètres environ; il durait jusqu'à l'épuisement complet du liquide, et toujours le sens de sa vitesse était celui résultant de la courbure des fils.

Nous ajouterons que l'écoulement du liquide, lorsque le vase était plein, durait quarante-cinq minutes environ. Et si nous n'avons parlé du déplacement des parcelles flottantes pendant l'écoulement que dans les circonstances où il avait incontestablement pour cause cet écoulement, c'est parce que ce déplacement relatif des parcelles pouvait être occasionné par plusieurs causes distinctes, telles qu'une action capillaire réciproque, l'agitation de l'air, enfin les mouvements communiqués au liquide par des actions extérieures.

CONCLUSIONS.

Nous croyons pouvoir déduire des expériences nombreuses et variées dont nous venons de rendre compte, les conclusions suivantes :

1° Lorsqu'un liquide s'écoule par un orifice circulaire

en mince paroi, placé au centre du fond horizontal d'un vase cylindrique, s'il existe près de l'orifice des obstacles qui modifient la convergence rectiligne des molécules vers le centre de l'orifice dans des plans diamétraux, il peut en résulter un mouvement gyratoire qui modifie d'une manière sensible la constitution physique de la veine liquide. Mais ce mouvement ne se propage qu'à une très-petite distance de l'orifice, et il ne parvient pas à s'élever de proche en proche jusqu'à la surface du liquide, tant que la charge dépasse 1 décimètre environ, ni dans aucun cas à se communiquer à toute la masse liquide.

2° Pendant l'écoulement les molécules liquides ne se déplacent pas de la circonférence vers le centre en suivant des rayons; elles tombent.

3° Pendant les expériences de M. Magnus et de M. Perrot, où l'on a remarqué un mouvement de rotation de la masse liquide, d'abord sensible à la surface et au-dessus de l'orifice et peu d'instants après que l'écoulement avait commencé, ce mouvement existait dans la masse liquide avant l'écoulement.

4° Le mouvement gyratoire d'une masse liquide pendant l'écoulement, observé par M. Perrot, n'était pas un effet immédiat du mouvement diurne de la terre. L'expérience dite de M. Perrot ne doit donc pas être ajoutée, comme on l'a prétendu, aux brillantes expériences par lesquelles M. Foucault a rendu sensible le mouvement diurne de la terre.

SUR UNE COMBINAISON DE PERMANGANATE ET DE MANGANATE DE POTASSE;

Par M. Alexandre GORGEU.

J'ai observé à plusieurs reprises, en préparant du permanganate de potasse, que les liqueurs alcalines, après avoir fourni une certaine quantité de ce sel, déposent des cristaux bien distincts de ceux du manganate et du permanganate de potasse. Ces cristaux sont formés par la combinaison de ces deux sels, ainsi que le prouve l'examen auquel je les ai soumis et que je vais exposer en détail dans ce Mémoire.

Ce sel double se dépose de ses eaux mères sous forme de lames hexagones qui présentent le même éclat que le permanganate et le manganate de potasse récemment préparés; cette circonstance, jointe à la petitesse ordinaire des cristaux et à la coloration intense de l'eau mère au sein de laquelle ils prennent naissance, a pu les faire confondre jusqu'à présent avec ceux du manganate de potasse.

Préparation.

On prépare le sel double en combinant directement le manganate et le permanganate de potasse; à cet effet, on ajoute 10 grammes environ de ce dernier sel à une solution bouillante de 100 grammes de potasse dans 75 centimètres cubes d'eau et on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz du sein du mélange; la transformation en manganate une fois achevée, on étend le mélange de 150 à 200 centimètres cubes d'eau, et c'est à cette solution verte

que l'on ajoute 1 à 2 grammes de permanganate de potasse qui s'y dissolvent sans altération. La dissolution ainsi préparée est décantée avec soin et abandonnée à elle-même dans une atmosphère d'air sec ou mieux dans le vide ; c'est après son refroidissement ou à la suite d'une évaporation spontanée que la liqueur dépose des cristaux de ce sel double.

Propriétés.

Ces cristaux jouissent des propriétés suivantes :

De même que le permanganate et le manganate de potasse, ils se dissolvent sans altération notable dans une eau tiède qui tient en dissolution de 20 à 25 pour 100 de son poids d'hydrate de potasse ; seulement, au lieu de donner une solution rouge ou verte comme ces deux composés, ils communiquent une couleur pensée à la liqueur alcaline.

Cette solution du sel double, au lieu de donner, après addition d'un excès d'eau de baryte, un précipité blanc de baryte hydratée au sein d'une liqueur rose, ou un précipité bleu de manganate de baryte au sein d'une eau mère incolore, comme le font les solutions alcalines de permanganate et de manganate de potasse, donne naissance à un précipité bleu au sein d'une liqueur rose.

Enfin l'eau pure et l'eau acidulée agissent sur le sel double et sur le manganate d'une manière analogue.

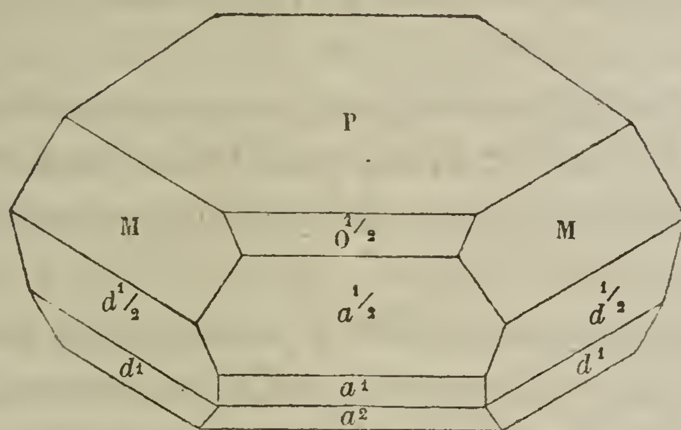
Forme cristalline du sel double

M. de Senarmont a bien voulu se charger de déterminer la forme cristalline du sel double, et il a été conduit par l'observation à la conclusion suivante :

La forme des cristaux du sel double diffère essentiellement de celles du manganate et du permanganate de potasse ; les cristaux de ceux-ci appartiennent, en effet, au

système du prisme rhomboïdal droit (1), tandis que leur combinaison cristallise dans le système du prisme oblique symétrique.

Les nombres (2) trouvés par M. de Senarmont à l'appui de sa conclusion sont les suivants :



	Angles mesurés.	Angles calculés.
M/M.........	65° 17′	»
P/M.........	103°	»
$P/o^{\frac{1}{2}}$.........	139° 15′	139° 6′
$P/a^{\frac{1}{2}}$.........	76° 45′	76° 59′
P/a^1.........	46° 58′	»
P/a^2.........	23° 10′	23° 14′
$P/d^{\frac{1}{2}}$.........	64° 50′	64° 51′
P/d^1.........	40° 45′	40° 30′
$d^{\frac{1}{2}}/a^{\frac{1}{2}}$.........	122° 45′	122° 46′
$a^{\frac{1}{2}}/M$.........	115° 50′	115° 51′

Zones............. $\left\{ \begin{array}{l} d^{\frac{1}{2}}\,a^1\,d^{\frac{1}{2}}, \\ d^1\,a^2\,d^1, \\ d^{\frac{1}{2}}\,a^{\frac{1}{2}}\,M. \end{array} \right.$

---

(1) Rammelsberg, *Cristallographie chimique*, p. 196.

(2) Ces nombres ont déjà été publiés sur les indications de M. de Senar-

Analyse du sel double.

La composition du sel double a été établie en dosant, d'une part le potassium et le manganèse, et d'autre part l'oxygène absorbé par les corps réducteurs qui ramènent le manganèse du sel double à l'état de protoxyde. Ce mode a été appliqué en même temps au manganate et au permanganate dont les compositions sont bien définies, afin d'apprécier le degré d'approximation des procédés d'analyse dont j'ai fait usage.

Les permanganates soumis à l'analyse étaient des sels de deuxième et de troisième cristallisation exempts de chlorures et de chlorates, desséchés sur de la porcelaine dégourdie d'abord et ensuite une heure au moins à une température comprise entre 100 et 160°.

Les manganates avaient été préparés en décomposant le permanganate de potasse bien cristallisé par une dissolution alcaline concentrée et bouillante et faisant cristalliser le sel par évaporation dans le vide.

Les cristaux de manganate et de sel double destinés à l'analyse ont été, comme ceux du permanganate, laissés quelque temps sur de la porcelaine dégourdie; mais, avant d'être séchés fortement à l'étuve, ils ont, de plus, été vivement essuyés avec un linge de toile fine et sèche. On les a ainsi privés de la plus grande partie des eaux mères qui les imprégnaient sans les décomposer.

La détermination de la potasse a été effectuée sous forme de chlorure double de potassium et de platine dans la solution chlorhydrique du sel double.

Le manganèse a été précipité de sa solution chlorhydrique par le sulfhydrate d'ammoniaque, et le sulfure de

---

mont à la page 101 du premier supplément à la *Cristallographie chimique* de M. Rammelsberg.

manganèse a été lavé avec une solution étendue de sulfhydrate.

Le précipité obtenu, après avoir été desséché lentement à l'étuve, a d'abord été soumis dans une capsule de porcelaine à un grillage modéré au-dessus d'une lampe à alcool, puis on l'a fortement calciné à la moufle dans une capsule de platine.

J'ai vérifié que par ce procédé les oxydes et le sulfate de manganèse qui sont les produits du grillage du sulfure, sont complétement transformés en oxyde rouge après une seule calcination de dix à quinze minutes (1).

Le dosage de l'oxygène a été effectué à l'aide d'un procédé simple et exact dû à M. Hempel (2). Ce procédé consiste à déterminer la quantité d'acide oxalique que transforme en acide carbonique un poids donné de permanganate, de manganate ou de sel double de potasse.

---

(1) Dans le but de contrôler l'exactitude de ce procédé, je l'ai appliqué à l'oxyde rouge de manganèse; voici les résultats de quatre analyses :

$MnO^{\frac{4}{3}}$ employé....	0,978 gr	0,511 gr	0,702 gr	0,909 gr
$MnO^{\frac{4}{3}}$ retrouvé....	0,975	0,511	0,701	0,905

J'insiste sur ce mode de dosage, parce qu'il n'a été jusqu'ici que peu ou point recommandé et que les nombreuses déterminations de manganèse que j'ai eu l'occasion de faire m'ont prouvé qu'il etait plus satisfaisant que ceux qui reposent sur l'emploi des carbonates alcalins, fixes et volatils; avec les premiers, en effet, même après les lavages, l'oxyde rouge qui résulte du grillage et de la calcination des carbonates retient toujours 1 à 2 pour 100 au moins d'alcalis; avec le carbonate d'ammoniaque l'analyse donne parfois des résultats exacts, mais en général les pertes dues à la solubilité du carbonate de manganèse dans les sels ammoniacaux sont plus fortes que lorsqu'on opère à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque.

(2) Mohr, *Traité d'analyses chimiques à l'aide des liqueurs titrées*, p. 162 et 187.

On a obtenu les résultats suivants :

Permanganate de potasse.

	Trouvé		Calculé
	moyenne en centièmes.	oxygène en équivalents.	en centièmes.
Potasse	29,7	1,01	29,8
Protoxyde de manganèse.	44,6	2,00	44,9
Oxygène en excès	25,1	5,02	25,3
	99,4		100,0

Manganate de potasse.

	Trouvé.		Calculé.
	moyenne en centièmes.	oxygène en équivalents	en centièmes.
Potasse	47,9	1,01	47,8
Protoxyde de manganèse.	35,7	1,00	36,0
Oxygène en excès	15,8	1,97	16,2
	99,4		100,0

Sel double.

	Expérience.		Moyenne.
Potasse	de 39,0	à 40,5	39,8
Protoxyde de manganèse	39,2	39,5	39,4
Oxygène en excès	19,7	19,8	19,8
			99,0

Les rapports les plus simples que fournissent les combinaisons du manganate avec le permanganate sont exprimés

par les formules

$$1^\circ\ (Mn^2O^7KO,\ MnO^3KO),$$
$$2^\circ\ (Mn^2O^7KO,\ 2MnO^3KO),$$
$$3^\circ\ (Mn^2O^7KO,\ 3MnO^3KO),$$

qui correspondent elles-mêmes aux relations de poids suivantes :

Formule n° 1.

	Oxygène. en centièmes.	Oxygène. en équivalents.
Potasse................	36,7	2
Protoxyde de manganèse...	41,5	3
Oxygène en excès.........	21,8	7
	100,0	

Formule n° 2.

	Oxygène. en centièmes.	Oxygène. en équivalents.
Potasse................	39,8	3
Protoxyde de manganèse...	40,0	4
Oxygène en excès.........	20,2	9
	100,0	

Formule n° 3.

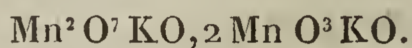
	Oxygène. en centièmes.	Oxygène. en équivalents.
Potasse................	41,5	4
Protoxyde de manganèse....	39,1	5
Oxygène en excès.........	19,4	11
	100,0	

Si l'on compare les nombres indiqués sur ce tableau avec ceux qui ont été fournis par l'analyse du sel double, on voit que la composition de ce sel se rapproche surtout de la combinaison exprimée par la formule n° 2.

Ce résultat analytique est tout à fait confirmé par l'expérience suivante, fondée sur la synthèse du sel double.

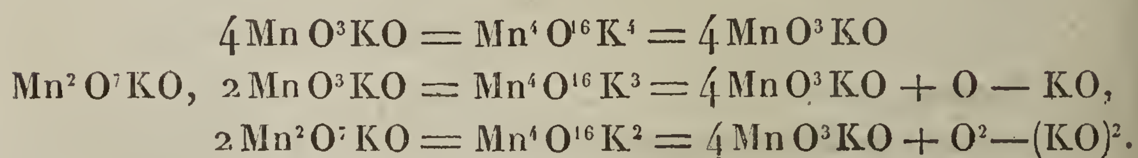
On prépare au moyen d'une eau alcaline tiède et renfermant 25 pour 100 d'hydrate de potasse, trois dissolutions renfermant des mélanges de permanganate et de manganate de potasse dont les poids respectifs correspondent aux rapports d'équivalents des trois formules ci-dessus rapportées; si l'on vient ensuite à comparer les teintes de ces trois dissolutions à celle du sel double dans la même eau alcaline, on constate aisément que la nuance de cette dernière, bien différente de celles des premier et troisième mélanges, se confond au contraire avec la couleur de la solution qui renferme 1 équivalent de permanganate et 2 de manganate.

En résumé, il existe une combinaison définie de manganate et de permanganate de potasse, cristallisant dans le système du prisme oblique symétrique et dont la composition est exprimée par la formule



$$Mn^2O^7KO, 2MnO^3KO.$$

Cette composition établit entre le manganate, le permanganate et le nouveau sel un rapport de dérivation fort simple, qu'il n'est peut-être pas inutile de signaler et que fera suffisamment ressortir le tableau suivant :



$$4MnO^3KO = Mn^4O^{16}K^4 = 4MnO^3KO$$
$$Mn^2O^7KO, 2MnO^3KO = Mn^4O^{16}K^3 = 4MnO^3KO + O - KO,$$
$$2Mn^2O^7KO = Mn^4O^{16}K^2 = 4MnO^3KO + O^2 - (KO)^2.$$

OBSERVATIONS RELATIVES AU DÉVELOPPEMENT DES MYCODERMES ;

Par M. BOUSSINGAULT.

Dans les recherches sur la terre végétale que j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie dans la séance du 25 juin, j'ai dit que l'on pouvait attribuer la disparition d'une partie de l'acide nitrique et de l'ammoniaque formés durant la jachère soit à l'union des éléments de l'alcali aux acides bruns du terreau, constituant ainsi des composés azotés stables, soit à une invasion de mycodermes dont j'avais pu suivre le développement, appuyant cette dernière opinion sur les importantes expériences de M. Bineau dans lesquelles il a vu disparaître, sous l'influence d'une végétation cryptogamique, les nitrates et les sels ammoniacaux que de l'eau tenait en dissolution (1). C'est ainsi que j'ai cherché à me rendre compte de ce fait constaté par deux années d'observations, à savoir que l'azote acquis par une terre riche en humus n'est pas représenté par l'azote de l'acide nitrique et de l'ammoniaque produits pendant la jachère. L'Académie comprendra néanmoins que j'aie dû me demander si les mycodermes eux-mêmes n'étaient pas doués de la faculté de fixer directement l'azote qui est à l'état gazeux dans l'atmosphère? et elle verra, par la date des expériences dont je vais l'entretenir, qu'à l'époque où je lui communiquai mes observations mon opinion était déjà suffisamment arrêtée sur cette question.

---

(1) *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, 2e édit., t. I.

Expérience première. — Le 27 mai 1860, j'ai coagulé du lait à l'aide de l'acide acétique. J'ai laissé déposer le caséum, et quand le sérum fut devenu à peu près limpide, je le filtrai. J'obtins alors un liquide parfaitement homogène, d'un jaune verdâtre, et qui, grâce à l'acidité qu'il possédait, contenait tout ce qui est indispensable à la végétation, c'est-à-dire de l'albumine comme engrais azoté, des phosphates, de la potasse, de la soude, de la chaux, de la magnésie, de l'oxyde de fer et de l'eau : en un mot, de l'azote assimilable et les substances minérales sans lesquelles la production végétale est incomplète si elle n'est pas impossible, ainsi qu'on le sait depuis longtemps. Le liquide que j'avais préparé constituait donc réellement un milieu fertile, apte à recevoir et à nourrir les semences mycodermiques dont l'air est le véhicule, ainsi que l'a démontré M. Pasteur dans cette admirable série de recherches que je range parmi les plus belles observations qu'on ait faites sur la physiologie végétale, depuis le commencement du siècle.

J'ai mis dans une capsule de porcelaine 50 centimètres cubes de petit-lait, A, auxquels j'ajoutais pour retenir l'ammoniaque des sels ammoniacaux volatils qui auraient pu s'y trouver, $0^{gr},1$ d'acide oxalique cristallisé contenant $0^{gr},067$ d'acide sec. Les 50 centimètres cubes de liquide furent évaporés au bain-marie, et le résidu d'un brun clair, cristallin, ayant l'aspect du sucre de lait brut, fut desséché dans une étuve chauffée à 100°. B, 50 centimètres cubes du même petit-lait furent introduits dans un matras ouvert et placé dans une chambre du laboratoire du Conservatoire impérial des Arts et Métiers.

Quelques jours après, le liquide, abandonné à l'air libre, perdit sa transparence, il était ensemencé, et tous les phénomènes si bien décrits par M. Pasteur ne tardèrent pas à se manifester. Il se dégageait très-peu de gaz; on vit apparaître à la surface d'abondantes moisissures; des granules

sphériques se déposaient au fond du vase, et le 25 juin, alors qu'il s'était formé des Penicilliums en abondance d'un vert sale, de 2 centimètres de longueur, et recouverts d'une sorte de poussière d'une odeur de moisi très-caractérisée, on mit fin à l'expérience. Le liquide était devenu visqueux, lactescent, d'une odeur nauséabonde, d'une réaction alcaline; on le versa dans une capsule de porcelaine, et, après y avoir dissous, pour retenir l'ammoniaque, $0^{gr},1$ d'acide oxalique cristallisé contenant $0^{gr},067$ d'acide sec, on l'évapora au bain-marie, et le résidu fut desséché dans l'étuve chauffée à 100°.

J'ai pesé les deux résidus secs A et B, et j'en ai dosé l'azote :

A, avant la végétation mycodermique....	gr 3,046 (1)	contenant azote	gr 0,0560
B, après la végétation mycodermique....	1,074		0,0500
Différence...	1,972		0,0060

Ainsi, par l'effet du développement de la végétation mycodermique, près des deux tiers de la matière organique des 50 centimètres cubes de petit-lait avaient disparu, et il y avait eu élimination de $0^{gr},006$ d'azote.

Cette expérience ne me satisfaisait pas complétement. Vers la fin, le liquide visqueux et moisi avait une réaction ammoniacale, et l'odeur nauséabonde qui le caractérisait devait faire craindre qu'il n'y ait eu de l'azote dissipé à l'état d'ammoniaque; j'ai cru nécessaire de la recommencer à la campagne, en prenant la précaution de ne pas laisser développer dans les liquides la réaction alcaline.

---

(1) Déduction faite des $0^{gr},067$ d'acide oxalique sec que l'on avait ajoutés.

Le petit-lait a été préparé en ajoutant de l'acide acétique à du lait immédiatement après sa sortie du pis.

50 centimètres cubes de ce liquide filtré ont été mis dans une capsule de porcelaine A'; après avoir ajouté $0^{gr},05$ d'acide oxalique cristallisé renfermant $0^{gr},034$ d'acide sec, on a évaporé et séché le résidu dans l'étuve chauffée à 100°.

50 centimètres cubes du même liquide ont été exposés à l'air libre dans une capsule B'.

50 centimètres ont été exposés à l'air libre dans une capsule C.

On était alors au 7 août. Dans les liquides exposés à l'air l'apparition des moisissures eut lieu beaucoup plus lentement qu'à Paris. Le 15 août, les liqueurs avaient perdu leur limpidité, on y apercevait des granules, mais ce ne fut que le 24 que l'on vit des Penicilliums.

Le 29 septembre, les liquides étaient encore franchement acides, des moisissures abondantes, d'un vert assez foncé, adhéraient à la porcelaine, les granules blanches étaient fort nombreuses dans un sédiment qui s'était déposé, les liqueurs avaient l'odeur de la levûre de bière.

On introduisit dans la capsule B' $0^{gr},1$ d'acide oxalique cristallisé contenant $0^{gr},068$ d'acide sec, dans la crainte qu'il n'y ait eu de l'acétate d'ammoniaque dans le liquide; on évapora et l'on sécha le résidu dans l'étuve chauffée à 100°. Ce résidu sec était d'un vert sale; son odeur, en sortant de l'étuve, rappelait celle du pain chaud.

Le 13 octobre, les moisissures couvraient le liquide laissé dans la capsule C, elles étaient d'une couleur verte et avaient 1 centimètre de longueur. Il s'était déposé un sédiment formé de granules jaunâtres dans une matière très-visqueuse d'une saveur fade, d'une odeur de levûre. Cette matière ayant une réaction alcaline extrêmement faible, on jugea prudent de la dessécher à l'étuve après y avoir délayé $0^{gr},1$ d'acide oxalique cristallisé réduit en poudre, et

dans lequel il y avait $0^{gr},068$ d'acide sec. Le résidu desséché et chaud répandait aussi l'odeur du pain à sa sortie du four.

Les trois résidus secs ont été pesés et analysés. Voici les résultats :

A', avant la végétation mycodermique......	3,763 gr	contenant azote	0,0533 gr
B', après 42 jours de végétation............	2,390		0,0521
Différences....	1,373		0,0012
C, après 66 jours de végétation	1,232		0,0483
Différ. avec le résidu A'.	2,531		0,0050

On voit que pendant la végétation des mycodermes au sein d'un liquide fertile, il n'y a pas eu acquisition d'azote, mais plutôt une légère perte de ce principe que l'on ne saurait attribuer à une émanation d'ammoniaque.

J'ai institué une série d'expériences qui, dans quelques mois, me permettra d'étudier, au même point de vue, le développement des mycodermes dans de la terre végétale.



SUR L'ÉLECTRICITÉ DE LA FLAMME DE L'HYDROGÈNE OU DE L'ALCOOL;

Par M. MATTEUCCI.

On avait admis généralement jusqu'ici que les phénomènes électriques découverts par M. Pouillet dans la

flamme de l'hydrogène dépendaient des actions chimiques de la combustion. J'ai moi-même plus tard montré l'analogie qu'il y a entre ces phénomènes et l'expérience qui démontre qu'on peut obtenir un couple voltaïque avec deux lames de platine qui plongent dans l'eau et dont l'une a été ou est en contact de l'hydrogène et l'autre de l'oxygène.

Dernièrement M. Hankel a fait des expériences intéressantes sur le même sujet, que je connais par un extrait que M. Verdet en a donné dans les *Annales*. Il résulte évidemment, dit M. Verdet, des expériences de M. Hankel que les actions chimiques dont la flamme est le siége ne sont pour rien dans le dégagement d'électricité observé. Comme cette conclusion ne me paraît pas suffisamment prouvée par les expériences que j'ai lues dans l'extrait, et comme d'un autre côté cette conclusion est contredite par une expérience que j'ai faite dans le temps et qui me paraît décisive, j'ai cru qu'il y avait quelque intérêt à la rappeler ici après l'avoir répétée et variée. L'expérience est faite avec un galvanomètre de 24000 tours, dont les extrémités sont deux fils de platine terminés en spirales. On s'assure de l'homogénéité de ces deux fils en les plongeant dans l'eau distillée. On laisse les deux fils dessécher à l'air et puis on en dispose un dans l'intérieur d'une flamme d'hydrogène ou d'alcool, c'est-à-dire dans cette partie qui est obscure et on place l'autre fil sur la pointe de la flamme. On a tout de suite un courant dirigé dans la flamme, de la lame qui touche la partie intérieure de la flamme à celle qui est en contact de l'enveloppe extérieure de la flamme ou de l'air atmosphérique. Nous savons que les gaz ou les vapeurs chauffés à une certaine température sont conducteurs et par conséquent il y a analogie entre les conditions de cette expérience et celles dont j'ai parlé de deux lames plongées dans l'eau après avoir été l'une dans l'hydrogène et l'autre dans l'oxygène. Cette analogie me paraît appuyée par l'expé-

rience suivante. Lorsqu'on s'est assuré que les deux fils de platine sont homogènes et qu'on a fait l'expérience avec la flamme, on laisse les deux fils refroidir, et après avoir attendu quelques minutes, on les plonge dans l'eau distillée. On a alors un courant qui est beaucoup plus fort que celui qu'on avait dans la flamme, mais dans le même sens, c'est-à-dire de la lame qui était dans l'intérieur de la flamme à celle qui était à l'extérieur. L'expérience se vérifie toujours de la même manière en variant la position des fils. Enfin les fils qui ont été ainsi en contact de la flamme plongés dans le mercure ne donnent aucun courant, tandis qu'on l'obtient tout de suite en les plongeant dans l'eau. Je le répète, cette expérience me paraît de nature à prouver qu'il y a analogie entre les phénomènes électriques de la flamme et ceux de la pile à gaz.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Faits pour servir à l'histoire des monamines. Ammoniaques composées par substitution inverse; par M. A.-W. Hofmann (1).

L'auteur a montré il y a longtemps que lorsqu'on soumet à la distillation le bromure ou l'iodure d'un ammonium quaternaire, ce composé se dédouble en bromure d'un radical alcoolique et en une ammoniaque tertiaire. C'est ainsi que l'iodure de tétréthylammonium se scinde en iodure d'éthyle et en triéthylamine.

Les sels des ammoniums tertiaires, secondaires et même primaires éprouvent sous l'influence de la chaleur un dédoublement analogue. Ainsi le chlorure de triéthylammonium donne, dans ces circonstances, du chlorure d'éthyle et de la diéthylamine; le chlorure de diéthylammonium donne du chlorure d'éthyle et de l'éthylamine; enfin le chlorure d'éthylammonium donne du chlorure d'éthyle et de l'ammoniaque.

Il en résulte qu'en soumettant à la distillation les chlorures ou les bromures des ammoniums composés on parvient à simplifier successivement la molécule ammoniacale, et à descendre dans la série par une suite de réactions tout à fait inverses de celles à l'aide desquelles M. Hofmann est parvenu autrefois à compliquer la molécule ammoniacale et à remonter dans la série. Les formules suivantes expriment ces deux sortes de réactions.

(1) *Proceedings of the royal Society*, t. X, p. 594; juin 1860.

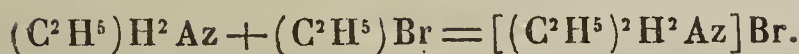
Réactions ascendantes.

$$H^3Az + (C^2H^5)Br = [(C^2H^5)H^3Az]Br,$$



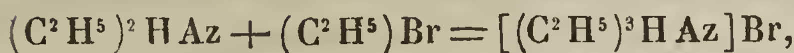
Ammoniaque. — Bromure d'éthyle. — Bromure d'éthylammonium.

$$(C^2H^5)H^2Az + (C^2H^5)Br = [(C^2H^5)^2H^2Az]Br.$$



Éthylamine. — Bromure de diéthylammonium.

$$(C^2H^5)^2HAz + (C^2H^5)Br = [(C^2H^5)^3HAz]Br,$$



Diéthylamine. — Bromure de triéthylammonium.

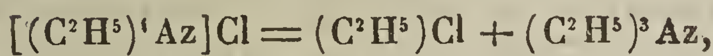
$$(C^2H^5)^3Az + (C^2H^5)Br = [(C^2H^5)^4Az]Br \ (1).$$



Triéthylamine. — Bromure de tétréthylammonium.

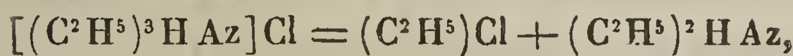
Réactions descendantes.

$$[(C^2H^5)^4Az]Cl = (C^2H^5)Cl + (C^2H^5)^3Az,$$



Chlorure de tétréthylammonium. — Chlorure d'éthyle. — Triéthylamine.

$$[(C^2H^5)^3HAz]Cl = (C^2H^5)Cl + (C^2H^5)^2HAz,$$



Chlorure de triéthylammonium. — Diéthylamine.

$$[(C^2H^5)^2H^2Az]Cl = (C^2H^5)Cl + (C^2H^5)H^2Az,$$



Chlorure de diéthylammonium. — Éthylamine.

$$[(C^2H^5)H^3Az]Cl = (C^2H^5)Cl + H^3Az.$$



Chlorure d'éthylammonium. — Ammoniaque.

Ces dernières réactions sont cependant loin d'être aussi nettes que l'indiquent les formules précédentes. Ainsi il

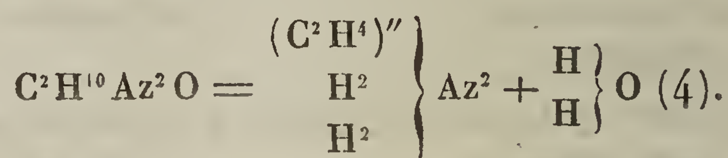
---

(1) $H = 1$. $C = 12$.

peut arriver qu'une portion du sel se sublime sans décomposition, ou que les produits de la réaction, séparés un instant, se reconstituent dans le récipient, ou enfin, si la température est trop élevée, qu'une portion du chlorure d'éthyle se décompose en éthylène et en acide chlorhydrique.

Remarques sur les densités de vapeur anormales; par M. A.-W. Hofmann (1).

Dans un travail précédent (2) l'auteur a montré que les molécules des diamines, comme celles de *tous* les autres composés bien examinés, correspondent à 2 volumes de vapeur (3), et a essayé d'expliquer l'anomalie apparente qu'offrent les densités de vapeur des diamines hydratées en admettant que leur volume de vapeur, déterminé expérimentalement, constitue un mélange de la vapeur de la base anhydre et de la vapeur de l'eau. Ainsi l'éthylène-diamine hydratée est supposée se dédoubler sous l'influence de la chaleur en éthylène-diamine anhydre (2 volumes de vapeur) et en eau (2 volumes de vapeur) :



$$C^2H^{10}Az^2O = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2 + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O \ (4).$$

Voici une observation qui semble donner la solution expérimentale de cette question.

L'éthylène-diamine, lorsqu'on la soumet à l'action de l'iodure d'éthyle, donne une série de dérivés éthylés parmi

---

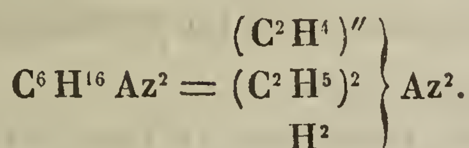
(1) *Proceedings of the royal Society*, t. X, p. 596; juillet 1860.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 781; novembre 1859.

(3) H^2O = 2 vol.

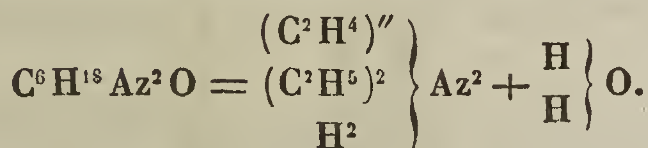
(4) H = 1. O = 16. C = 12, etc.

lesquels la base diéthylée est particulièrement digne d'attention. A l'état anhydre cette base constitue un liquide oléagineux renfermant



$$C^6H^{16}Az^2 = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2.$$

Avec l'eau elle forme un hydrate bien cristallisé qui renferme



$$C^6H^{18}Az^2O = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2 + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O.$$

La densité de vapeur de la base anhydre (rapportée à la densité de l'hydrogène $= 1$) a été trouvée par l'expérience $= 57,61$, ce qui montre que la molécule de la diéthyléthylène-diamine correspond à 2 volumes de vapeur, la densité théorique étant $\frac{114}{2} = 57$.

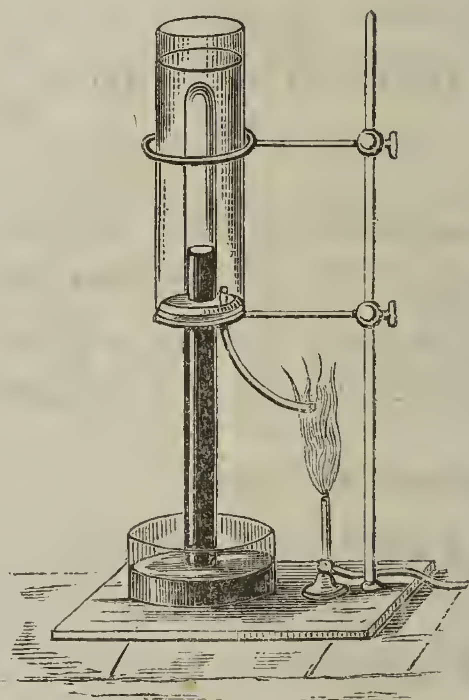
Pour le composé cristallin l'expérience a donné la densité de vapeur de 33,2. Ce nombre est en harmonie parfaite avec le résultat obtenu dans le cas de l'éthylène-diamine. Dans ce cas encore la base hydratée s'est dédoublée en une diamine anhydre et en eau, et la densité observée a été celle d'un mélange de la vapeur de la diamine avec la vapeur d'eau, mélange dont la densité théorique, rapportée à celle de l'hydrogène, est de $\frac{57+9}{2} = 33$.

L'exactitude de cette interprétation est démontrée par une démonstration expérimentale fort élégante.

L'hydrate dont il s'agit perd son eau lorsqu'on le distille à plusieurs reprises avec un excès de baryte anhydre. Ce fait a suggéré l'idée d'opérer cette déshydratation au milieu de la vapeur même. En effet, si la vapeur obtenue en portant cet hydrate à une température supérieure de 15 à 20° à son point d'ébullition ne constitue en réalité qu'un mé-

lange de base anhydre et d'eau en vapeur, et dans un état de dissociation (selon l'heureuse expression de M. Deville), il paraissait très-probable que le volume se réduirait de moitié par l'introduction de la baryte anhydre. L'expérience a vérifié cette supposition.

Un tube de verre fermé par un bout est rempli en partie de mercure et renversé sur une petite cuve du même métal, comme le montre la figure.



Ce tube est entouré d'un manchon de verre qui s'y adapte exactement à l'aide d'un bon bouchon. Celui-ci livre également passage à un petit tube de cuivre recourbé, fermé à son extrémité inférieure, ouvert à l'autre. Entre les deux tubes se trouve un espace annulaire que l'on remplit de paraffine.

En chauffant ce tube à l'aide d'une lampe à gaz, on parvient à élever la température du bain de paraffine et à maintenir cette température à un degré suffisant pour vaporiser une petite quantité de base hydratée qu'on a fait monter au sommet de la colonne mercurielle, dans le tube intérieur. Les choses étant ainsi disposées et la température étant maintenue constante à 170°, on note le volume de vapeur qu'occupe la base hydratée, puis on fait arriver dans

le tube quelques fragments de baryte caustique : immédiatement le mercure s'élève et ce mouvement ascensionnel cesse dès que le volume de la vapeur, toutes corrections faites, est réduit de moitié.

Recherches sur les polyammoniaques (1); sur une nouvelle base la sulfamidobenzamine et remarques sur les urées et quelques corps improprement désignés sous ce nom; par M. A. W. Hofmann (2).

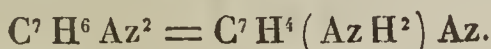
On sait que le benzonitrile, traité par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, donne du nitrobenzonitrile,



$$C^7H^4Az^2O^2 = C^7(H^4, AzO^2)Az \quad (3),$$

substance solide et se déposant en belles aiguilles blanches.

Ce composé nitré est aisément attaqué par le sulfhydrate d'ammoniaque, selon la belle réaction de M. Zinin; du soufre est précipité, et lorsqu'on évapore le liquide, il se sépare une huile jaunâtre qui se solidifie peu à peu, quoique imparfaitement. Cette substance possède les propriétés d'une base faible. Sa purification est entourée de quelques difficultés, circonstance qui a empêché d'analyser ce nouveau composé. Toutefois il n'est pas douteux que sa composition soit représentée par la formule



$$C^7H^6Az^2 = C^7H^4(AzH^2)Az.$$

Lorsque cette base oléagineuse est abandonnée au contact

---

(1) Ce Mémoire fait suite aux travaux classiques que M. Hofmann a fait paraître sur ce sujet dans ces *Annales*, t. LIV, p. 197, et dans les *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 352, 422, 453, 492, et t. XLVIII, p. 1085.

(2) *Proceedings of the royal Society*, t. X, p. 598; juillet 1860.

(3) H = 1. O = 16. C = 12.

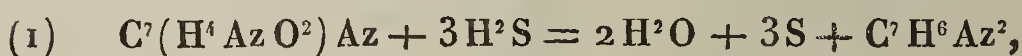
du sulfhydrate d'ammoniaque, elle se modifie graduellement, et se transforme en un composé cristallin, soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais peu soluble dans l'eau. Purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, ce corps se présente en aiguilles blanches et brillantes. C'est une base organique bien définie. Avec l'acide chlorhydrique, elle donne un sel cristallin qui forme un précipité jaune-orange avec le chlorure de platine.

La formule



$$C^7 H^8 Az^2 S$$

représente la composition de cette base dont la formation s'accomplit en deux phases, selon les équations suivantes :



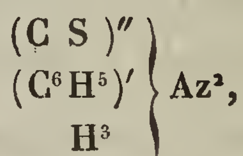
$$(1) \quad C^7 (H^4 Az O^2) Az + 3 H^2 S = 2 H^2 O + 3 S + C^7 H^6 Az^2,$$



$$(2) \quad C^7 H^6 Az^2 + H^2 S = C^7 H^8 Az^2 S.$$

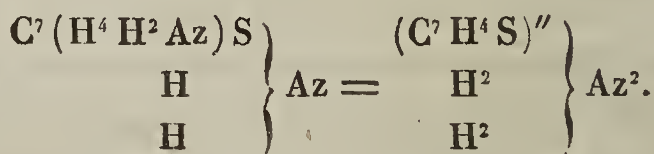
Cette nouvelle base sulfurée possède la même composition que le sulfocarbonyl-phényldiamide, qui prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur le sulfocyanide de phényle.

Mais une comparaison même superficielle des propriétés des deux corps montre qu'ils sont isomériques et non identiques, le dernier étant représenté par la formule



$$\left.\begin{matrix} (CS)'' \\ (C^6 H^5)' \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^2,$$

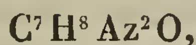
tandis que le premier, la nouvelle base, possède une constitution exprimée par la formule



$$\left.\begin{matrix} C^7 (H^4 H^2 Az) S \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = \left.\begin{matrix} (C^7 H^4 S)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.$$

Cette nouvelle base montre les relations les plus intimes

avec un composé intéressant que M. Chancel a obtenu il y a quelques années en soumettant la nitrobenzamide à l'action des corps réducteurs. La base cristalline qui se forme dans cette réaction renferme



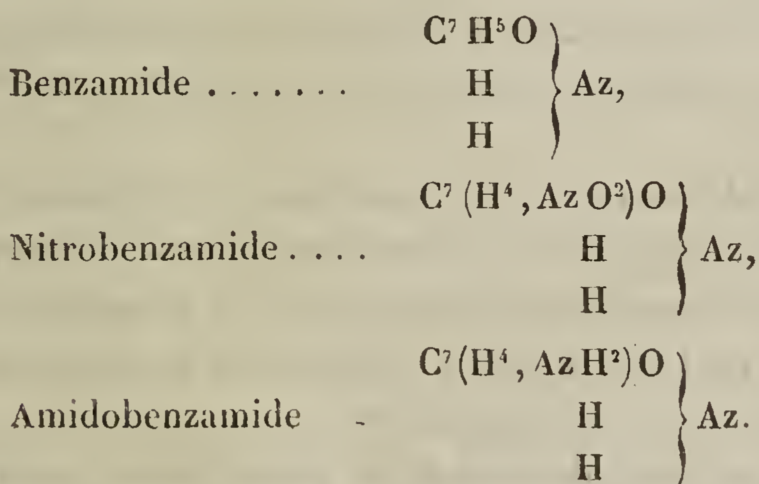
$$C^7H^8Az^2O,$$

et ne diffère du corps qui fait l'objet de la présente Note que par la substitution de l'oxygène au soufre.

La formation de cette base oxygénée a donné lieu à un malentendu. Peu de temps avant sa découverte j'avais obtenu, en faisant réagir la vapeur d'acide cyanique sur l'aniline, un corps possédant exactement la même composition ($C^7H^8Az^2O$) et que j'avais désigné sous le nom d'*anilurée*.

C'est le premier corps qui ait été découvert dans cette série remarquable connue sous le nom d'*urées composées*.

L'anilurée ou la phénylurée diffère des urées ordinaires par la manière dont elle se comporte avec les acides : elle est incapable de s'y combiner. Cette circonstance était de nature à jeter quelques doutes sur les analogies de ce corps avec l'urée, et ces doutes se sont fortifiés par la découverte que l'on doit à M. Chancel, d'un corps possédant non-seulement la même composition que la phénylurée, mais encore des propriétés basiques bien définies. Ce composé est l'amide de l'acide amidobenzoïque et peut être envisagé, selon M. Chancel, comme un dérivé de la benzamide :



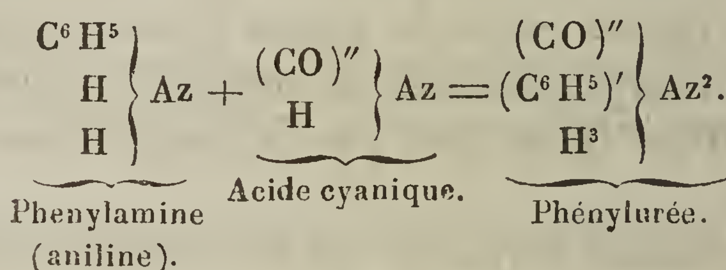
Benzamide .... $\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,$

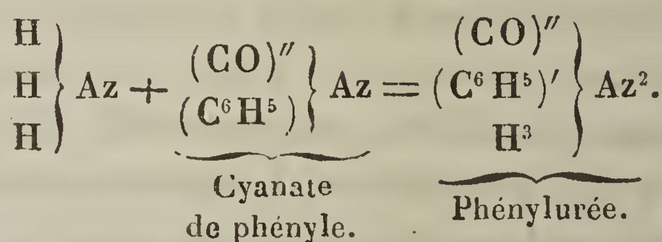
Nitrobenzamide .... $\left.\begin{matrix} C^7(H^4, AzO^2)O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,$

Amidobenzamide .... $\left.\begin{matrix} C^7(H^4, AzH^2)O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Néanmoins les chimistes, par un accord tacite en quelque sorte, ont continué à envisager ce dernier composé comme la vraie phénylurée. Examinons si cette idée est en harmonie avec les propriétés de cette substance.

L'urée prend naissance au contact de l'acide cyanique et de l'ammoniaque. Tel est précisément le mode de formation de la vraie phénylurée, celle qui se forme par l'action de l'acide cyanique sur la phénylamine ou par l'action de l'ammoniaque sur le cyanate de phényle :





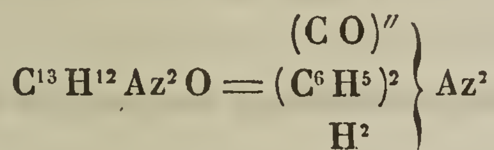
Aucun composé cyanique n'intervient, au contraire, dans la formation de l'amidobenzamide de M. Chancel.

La propriété la plus caractéristique de l'urée est sa décomposition en acide carbonique et en ammoniaque, sous l'influence des alcalis. La vraie phénylurée doit donner dans ces circonstances de la phénylamine et de l'acide carbonique. Tel est, en effet, le mode de décomposition de la substance qui se forme dans les deux réactions précédemment indiquées.

L'amidobenzamide, au contraire, se dédouble en acide amidobenzamique et en ammoniaque, et ce n'est qu'en fondant l'acide amidobenzamique avec de la potasse caustique que l'on voit cet acide se dédoubler finalement en acide carbonique et en phénylamine.

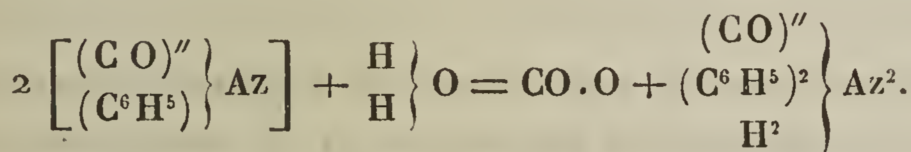
Ce qu'on vient de dire de la phénylurée s'applique avec

une égale force à la diphénylurée. C'est sous ce nom que Gerhardt décrit le composé obtenu par l'action des agents réducteurs sur la nitrobenzophénone et qui, en raison de sa couleur jaune, avait reçu le nom de *flavine*. Il possède en effet la composition de la diphénylurée $C^{13}H^{12}Az^2O$; mais ce n'est point de la diphénylurée. La vraie urée diphénylique

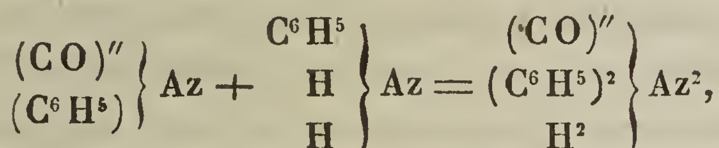


$$C^{13}H^{12}Az^2O = \left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^6H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

prend naissance (comme la diéthylurée) par l'action du cyanate de phényle sur l'eau ou sur la phénylamine :



$$2\left[\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^6H^5)\end{matrix}\right\}Az\right] + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = CO.O + \left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^6H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$$



$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^6H^5)\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^6H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,$$

Lorsqu'on la fait bouillir avec de la potasse caustique, elle se dédouble en phénylamine et en acide carbonique.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Sur la conductibilité calorifique des gaz; par M. Magnus (1).

(Communiqué à l'Académie des Sciences de Berlin, le 30 juillet 1860.)

Le grand pouvoir refroidissant de l'hydrogène est connu depuis longtemps des physiciens; il est souvent expliqué par la faible pesanteur spécifique de ce gaz, que l'on considère, sans bonnes raisons, comme favorable à l'établissement des courants particulaires dus aux inégalités de température. Mais il est évident que la production de ces courants dépend des inégalités de densité et nullement de la densité absolue, et qu'en conséquence il ne saurait y avoir une grande différence entre les courants développés dans divers gaz qu'autant que ces gaz se dilateraient très-inégalement par la chaleur ou que les frottements réciproques des particules gazeuses exerceraient une grande influence. Ni l'une ni l'autre de ces conditions n'étant satisfaite, la chaleur spécifique de l'hydrogène, rapportée au volume, étant d'ailleurs sensiblement la même que celle des autres gaz, on est conduit à admettre que si l'hydrogène enlève par son contact plus de chaleur à un corps chaud que l'air ou l'acide carbonique, c'est par une raison semblable à celle

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*; année 1860, p. 485.

qui fait qu'un métal enlève par son contact plus de chaleur qu'une pierre ou qu'un morceau de bois ; en d'autres termes, c'est parce qu'il possède une conductibilité propre supérieure à celle qui peut exister dans les autres gaz et analogue d'ailleurs à celle des solides et des liquides.

Afin d'éprouver la justesse de cette conclusion, M. Magnus a comparé les échauffements d'un thermomètre placé à la partie inférieure d'un cylindre de verre chauffé par le haut, successivement vide et rempli de divers gaz à diverses pressions. C'est par l'eau bouillante que la partie supérieure du cylindre était chauffée, afin qu'on pût compter sur l'identité des températures produites dans diverses expériences. Il n'était pas moins important d'assurer l'identité des températures ambiantes; aussi toutes les expériences ont-elles été faites dans un laboratoire exactement maintenu à 15° centigrades. Toutes les causes accidentelles d'échauffement avaient été d'ailleurs scrupuleusement écartées.

M. Magnus résume ainsi qu'il suit les résultats de ses expériences :

1° La température finale qu'atteint un thermomètre dans un espace chauffé par le haut varie avec la nature du gaz dont cet espace est rempli.

2° Dans l'hydrogène cette température est plus élevée que dans les autres gaz.

3° Cette température est plus haute dans l'hydrogène que dans le vide, et d'autant plus élevée que le gaz est amené à une densité plus grande.

4° L'hydrogène conduit donc la chaleur comme un métal.

5° Dans tous les autres gaz l'échauffement est constamment moindre que dans le vide et d'ailleurs est décroissant quand la densité du gaz augmente.

6° On ne doit pas conclure de là que les gaz autres que l'hydrogène sont dépourvus de leur conductibilité, mais que cette conductibilité est trop faible pour exercer, dans

les expériences décrites, une influence comparable à celle de leur diathermanéité.

7° La remarquable conductibilité de l'hydrogène se manifeste aussi bien lorsque le gaz est gêné dans ses mouvements par de l'édredon ou d'autres substances filamenteuses que lorsqu'il est libre.

8° Le grand pouvoir conducteur de l'hydrogène rapproche ce gaz des métaux.

9° Ce n'est pas seulement la chaleur, c'est encore l'électricité que l'hydrogène conduit mieux que les autres gaz (1).

Note sur l'aimantation du fer et de l'acier; par M. Wiedemann (2).

Communiquée à l'Académie des Sciences de Berlin, le 29 novembre 1860.

En continuant ses recherches sur les relations qui existent entre les propriétés mécaniques et l'aimantation du fer et de l'acier, M. Wiedemann est arrivé aux résultats suivants :

1° *Si l'on tord un fil de fer pendant ou après le passage d'un courant, il devient magnétique.*

Si le fil est tordu de gauche à droite, le pôle boréal est à

---

(1) Nous croyons convenable de rappeler que M. Péclet, ayant mesuré la conductibilité d'un certain nombre de matières filamenteuses, telles que le coton, la laine, l'édredon, et ayant obtenu des nombres indépendants de la densité et même de la nature de ces matières, en avait conclu que ces nombres mesuraient la conductibilité propre de l'air stagnant. C'est la première fois, croyons-nous, que l'idée d'une conductibilité propre des gaz se trouve appuyée sur des preuves expérimentales. (Voyez *Traité de la chaleur*, 3e édition, livre VI, chapitre III, et 2e édition, chapitre III du *Supplément* imprimé en 1853. (V.)

(2) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin;* année 1860, p. 744.

l'entrée et le pôle austral à la sortie du courant. L'inverse a lieu si la torsion se fait de droite à gauche. Si on tord successivement le fil en sens opposés, tandis que le courant passe, la polarité change chaque fois ; des torsions en sens opposés, effectuées après le passage du courant, ont pour effet une rapide diminution du magnétisme développé par la première torsion.

2° *Si l'on fait passer un courant à travers un aimant suivant la direction de son axe, l'aimant se tord.*

Cette loi a été établie avec des fils de fer ou d'acier de 1 à 2 millimètres de diamètre, suspendus verticalement dans l'axe d'une spirale magnétisante et tendus par des poids. Un miroir attaché au fil, qui réfléchissait l'image d'une mire horizontale éloignée, permettait de constater et de mesurer les torsions.

Si le courant traverse l'aimant dans la direction du pôle boréal au pôle austral, le sens de la torsion est tel, que chaque rayon de la base libre du fil tourne dans le même sens que les aiguilles d'une montre (par rapport à un observateur qui le regarderait de l'extrémité opposée).

A aimantation égale la torsion augmente avec l'intensité du courant jusqu'à une certaine limite.

La torsion est sensiblement indépendante du poids tenseur.

3° *La même torsion s'observe si l'on fait passer un courant à travers un fil de fer aimanté d'une manière permanente par l'action du magnétisme terrestre ou par toute autre cause.*

4° *Si l'on fait passer un courant à travers un fil de fer suspendu dans l'axe d'une hélice conductrice, et qu'ensuite on transmette à travers l'hélice un faible courant, on observe une torsion de même sens que si ces deux courants s'étaient succédé en ordre inverse* (voir ci-dessus 1°). *Cette torsion augmente jusqu'à un certain maximum avec l'intensité du courant transmis par l'hélice ; des courants qui*

dépassent ce maximum diminuent la torsion déjà produite.

5° *Si on fait passer un courant à travers un fil de fer tandis qu'il est soumis à l'action d'une hélice magnétisante, le magnétisme temporaire développé par cette hélice est diminué.*

Lorsque le courant qui dans cette expérience traverse le fil de fer vient à cesser, le magnétisme temporaire devient plus fort qu'auparavant. Ces alternatives peuvent se répéter indéfiniment et ne dépendent pas de la direction du courant transmis dans le fil.

6° *Le passage d'un courant à travers un fil de fer aimanté diminue également le magnétisme permanent.*

Lorsque le courant cesse, le magnétisme permanent augmente un peu, mais sans reprendre toute son intensité primitive. Si l'on fait passer le courant à nouveau dans le même sens, on obtient une nouvelle diminution du magnétisme permanent, mais elle est beaucoup plus faible que la première. Si, au contraire, on renverse le sens du courant, on a une diminution très-considérable.

7° *Lorsque par le passage d'une série de courants de directions alternativement opposées on a enlevé à un fil de fer une grande partie de son magnétisme permanent, le passage de nouveaux courants ne produit qu'une diminution ultérieure très-lente; mais pendant que ces courants existent, le fil de fer paraît très-inégalement aimanté selon la direction qu'ils suivent.*

Ces divers phénomènes paraissent à M. Wiedemann s'expliquer sans difficulté si l'on admet dans un aimant de dimensions finies l'existence de petits aimants moléculaires, susceptibles de tourner et même de glisser légèrement les uns sur les autres, et qui ne reviennent pas exactement à leurs positions primitives lorsqu'ils en ont été dérangés.



RECHERCHES SUR LES INDICES DE RÉFRACTION

des corps qui ne prennent l'état gazeux qu'à des températures ordinaires ;

Par M. F.-P. LE ROUX.

Il est certainement à désirer que l'on puisse arriver à déterminer la relation qui existe entre la nature chimique d'un corps et son action sur la lumière. Le but de ce travail est d'augmenter les données expérimentales qui nous manquent encore pour cette détermination.

L'action d'un corps sur la lumière peut être regardée comme composée de deux parties : l'une dépendante de la constitution moléculaire du corps, l'autre de la nature chimique de ses molécules. Faute de connaître les lois qui régissent l'action due à la première de ces causes, nous n'avons d'autre ressource que de chercher à l'annuler, c'est-à-dire à opérer sur des corps dans un état tel, que la réfraction ne dépende plus que du nombre des molécules contenues dans un espace déterminé. Voilà ce qui m'a paru donner une importance toute particulière à l'étude de la réfraction produite par les corps gazeux. Or ceux qui prennent cet état à la température ordinaire étant en nombre très-restreint, surtout parmi les corps simples, j'ai pensé qu'il ne serait pas inutile de chercher à acquérir quelques notions sur la réfringence des corps qui ne prennent l'état gazeux qu'à des températures élevées. D'ailleurs, dans ce premier travail, j'ai seulement voulu donner une idée de ce que l'on pourrait faire dans cette direction et montrer que ce genre d'observations n'était pas inabordable.

IDÉE GÉNÉRALE DE LA MÉTHODE EMPLOYÉE.

La méthode expérimentale consistait à mesurer la déviation produite par un prisme, d'angle connu, rempli de la vapeur à étudier et plongé dans un milieu différent, le tout étant porté à une température suffisante pour que la production de vapeur fût assez considérable pour chasser l'air contenu dans le prisme au commencement de l'expérience.

On tire immédiatement des résultats de l'observation le rapport de l'indice de la vapeur à celui du milieu ambiant. Dans les expériences que nous rapporterons ici, ce milieu a été de l'air atmosphérique; les températures ont pu s'élever jusque vers le point de ramollissement du verre.

Si l'on suppose que le rapport des indices de réfraction de deux substances gazeuses est le même à toutes les températures, en multipliant le rapport trouvé par l'indice de l'air à 0 et sous la pression de 760 millimètres de mercure, on aura l'indice absolu de la vapeur dans les mêmes circonstances de température et de pression. Le plus souvent cette vapeur n'existe pas dans ces circonstances, mais ceci est complétement analogue aux conventions admises pour la densité des vapeurs.

On doit sous-entendre que les deux milieux suivent la même loi de dilatation. S'il n'en était pas ainsi, il faudrait avoir égard aux divergences que ces deux milieux pourraient présenter de ce côté; cela nécessiterait la connaissance de la température. Notre appareil n'était pas disposé de manière à fournir cette donnée. Mais si l'on admet comme assez approximative la constance de la quantité $\frac{m^2-1}{d}$ pour une même substance à l'état de vapeur, il suffira d'une seule expérience dans laquelle on connaîtra d'une manière précise la densité correspondante à la température de l'opération. C'est ce que nous avons tâché de

faire notamment pour le soufre, à propos duquel nous reviendrons sur cette question.

Avant de décrire la disposition matérielle des appareils, nous allons indiquer leur principe géométrique.

Comme on le voit, nous nous fondons sur ce que, parmi tous les états des corps, l'état gazeux parfait est sans doute celui où ils doivent obéir tous aux mêmes lois. S'il en est ainsi, il sera permis de suppléer à la connaissance de ces lois par la comparaison des effets dus aux différentes substances dans les mêmes conditions. D'après cela le rapport des indices de réfraction de deux corps gazeux pourra être regardé, au moins dans une première approximation, comme indépendant de leur température commune, et se déduire d'une seule observation.

ANALYSE GÉOMÉTRIQUE DU MODE D'OBSERVATION.

On reçoit sur un prisme d'angle très-ouvert (125° environ), contenant le gaz ou la vapeur, un faisceau de rayons lumineux rendus parallèles par un collimateur ; on mesure l'angle que ce faisceau forme au sortir du prisme avec sa direction primitive. Cet angle s'évalue en mesurant le déplacement de l'image de la mire dans le plan focal d'une lunette d'un très-long foyer.

Remarquons tout de suite que ce dernier moyen de mesure, quoique commandé par la nécessité (je n'avais pas de cercle d'une grande précision à ma disposition) n'en est pas moins de beaucoup le meilleur dans les circonstances actuelles. On sait, en effet, que lorsqu'on veut pousser jusqu'à la seconde l'approximation d'une observation faite au moyen d'un cercle, le maniement de ce cercle exige toute l'attention de l'opérateur et demande toujours assez de temps. Ici, au contraire, il fallait le plus souvent pouvoir faire assez rapidement les lectures, et surveiller constamment le restant des appareils. Ce résultat, comme on le

verra ci-après, était atteint aussi complétement que possible par la disposition employée.

Il est inutile de recourir à une figure pour indiquer la marche des rayons lumineux. Il suffit de dire que l'on suppose le plan de réfringence perpendiculaire à l'arête du prisme, et le rayon incident perpendiculaire à la trace sur le même plan du plan du bissecteur de l'angle du prisme.

Dans cette hypothèse, les formules générales qui donnent la déviation δ produite par un prisme d'angle A et d'indice m, se simplifient et deviennent

$$(1) \qquad \sin\frac{A}{2} = m \sin r$$

et

$$(2) \qquad \sin\left(\frac{A}{2} + \delta\right) = m \sin(A - r).$$

On peut, au moyen d'un calcul assez simple, tirer de ces équations la valeur exacte de l'indice.

On trouve ainsi :

$$m = \frac{2}{\sin A}\sqrt{\sin^2\left(\frac{A+\delta}{2}\right)\cos^2\frac{\delta}{2} - \sin^3\frac{A}{2}\sin\left(\frac{A}{2}+\delta\right)}.$$

Cette valeur de m pourra servir à calculer cette quantité lorsque la déviation δ sera considérable; le plus souvent la formule du minimum de déviation

$$m = \frac{\sin\left(\frac{A+\delta}{2}\right)}{\sin\frac{A}{2}}$$

est suffisante, ainsi qu'il est facile de s'en assurer. Il n'y a en effet qu'à calculer m par cette formule pour reconnaître que la valeur que l'on trouve ainsi ne diffère de la véritable que

d'une quantité tout à fait négligeable. Nous nous sommes assuré que cette approximation était plus que suffisante tant que l'indice que l'on voulait calculer restait dans les limites de ceux que nous nous proposions de mesurer.

Effet d'une erreur dans la position du prisme sur la valeur de l'indice. — L'hypothèse fondamentale de tous nos calculs est, comme nous l'avons dit, que le rayon incident est perpendiculaire à la bissectrice de l'angle du prisme. Cette condition ne peut le plus souvent être remplie qu'approximativement. Il est donc utile de se rendre compte de l'effet d'une erreur de ce genre sur la valeur de l'indice résultant des calculs.

Le tableau suivant montre les effets de cette cause d'erreur lorsque $A = 130^\circ$.

INDICES.	δ	$\frac{d\delta}{di}$.	VALEUR supposée de di.	VALEUR correspondante de $d\delta$.
1,000294 *	$4'.20''$	−0,000005	$1^\circ.00'$	Insensible.
1,002940	43.40	−0,00089	0.18	1″

* Cet indice est celui de l'air.

On voit, d'après ce tableau, que pour des corps peu réfringents, comme l'air par exemple, la détermination parfaitement exacte de l'angle d'incidence importe peu : un simple alignement à l'œil pourrait presque suffire; mais que, dès que l'on arrive à des corps de l'ordre de réfringence du sulfure de carbone en vapeur, il devient plus important de déterminer l'incidence avec une certaine exactitude.

Du retournement du prisme. — Notre appareil, comme

on le verra plus bas, était disposé de manière à opérer le retournement toutes les fois que la marche de l'opération le permettait.

Cette opération présente les avantages suivants : c'est d'abord une répétition de l'angle à mesurer; elle permet d'échapper aux erreurs provenant d'un dérangement accidentel dans le collimateur ou dans la lunette pendant la mise en train de l'expérience.

Enfin, on élimine par là aussi complétement que possible toute erreur sur l'incidence, pourvu que cette erreur ne soit pas très-considérable.

Soient en effet MN (nous laissons au lecteur le soin de faire la figure) la direction des rayons incidents et AA′ celle de la bissectrice de l'angle du prisme; appelons θ l'angle NOB que fait avec MN la perpendiculaire à AA′. On aura évidemment

$$i_1 = \frac{A}{2} + \theta \quad \text{et} \quad i_1 = \frac{A}{2} - \theta,$$

en appelant i_1 l'angle d'incidence lorsqu'on a fait un retournement de 180°.

Soient δ_0, δ_1 et δ_2 les déviations correspondantes aux incidences $\frac{A}{2}$, i_1 et i_2.

Ce que l'on mesure lorsqu'on fait le retournement, c'est la somme $\delta_1 + \delta_2$. Or on a

$$\delta_1 = f(i_1) = f\left(\frac{A}{2} + \theta\right) = f\left(\frac{A}{2}\right) + \frac{\theta}{1} f'\left(\frac{A}{2}\right) + \frac{\theta^2}{1.2} f''\left(\frac{A}{2}\right) + \ldots,$$

$$\delta_2 = f(i_2) = f\left(\frac{A}{2} - \theta\right) = f\left(\frac{A}{2}\right) - \frac{\theta}{1} f''\left(\frac{A}{2}\right) + \frac{\theta^2}{1.2} f''\left(\frac{A}{2}\right),$$

d'où

$$\delta_1 + \delta_2 = 2f\left(\frac{A}{2}\right) + 2\,\frac{\theta^2}{1.2} f''\left(\frac{A}{2}\right) + \ldots$$

et par conséquent

$$\frac{\delta_1 + \delta_2}{2} = f\left(\frac{A}{2}\right) = \delta_0,$$

si, comme cela a généralement lieu, l'angle θ est assez petit pour que l'on puisse négliger, dans les développements précédents, les termes qui contiennent cette quantité aux puissances supérieures à la première. Quant à l'imperfection du retournement lui-même, il est facile de voir que son effet sera le même que celui de la moitié d'une égale erreur que l'on commettrait sur l'incidence. Or le retournement s'opérant à 1′ près, on voit que l'erreur provenant de ce fait est entièrement négligeable.

Nous avons supposé tout à l'heure que l'incidence à laquelle nous nous rapportions était telle, que le rayon incident fût perpendiculaire à la bissectrice de l'angle du prisme. On doit à M. de Senarmont la remarque que lorsque le rayon incident est perpendiculaire, comme nous l'avons supposé, à la bissectrice de l'angle du prisme, la somme $\delta_1 + \delta_2$ passe par un maximum; elle doit donc varier très-peu aux environs de cette position, c'est ce qui la rend plus favorable que toute autre. Comme d'ailleurs, dans les gaz et les vapeurs, la déviation est de l'ordre de grandeur que doit conserver θ, on conçoit comment la formule du minimum de déviation est suffisante pour calculer les indices relatifs dans les circonstances où nous nous plaçons.

Influence d'une erreur déterminée dans la mesure de la déviation. — On pourrait former l'expression analytique de cette erreur, mais comme on n'arrive ainsi qu'à des résultats compliqués, il est plus rapide de faire varier l'indice dans les formules convenant au cas particulier où nous sommes et de déterminer ensuite δ. C'est ainsi qu'on a trouvé pour un prisme de 130° :

Indice.	dn	$d\delta$
1,000294	0,0000004	1″
1,002940	0,0000015	1″

C'est-à-dire que pour une substance du même ordre de

réfringence que l'air, il faudrait $2'',5$ d'erreur sur la déviation, pour influer d'une unité sur le sixième chiffre décimal de l'indice.

Pour un corps dont l'indice serait tel, que sa partie décimale soit 10 fois plus grande que celle de l'indice de l'air, l'erreur absolue serait environ 4 fois plus grande; mais comme la partie décimale est 10 fois plus grande que dans le cas précédent, l'erreur relative sur cette partie décimale diminue à mesure que l'indice augmente.

Influence d'une erreur commise sur la détermination de l'angle réfringent du prisme. — On peut assez simplement, de la manière que voici, se rendre compte de l'erreur résultant sur l'indice, par le fait d'une erreur commise sur l'évaluation de l'angle du prisme.

Nous avons dit précédemment que la formule du minimum de déviation

$$m = \frac{\sin\left(\frac{A+\delta}{2}\right)}{\sin\frac{A}{2}}$$

permettait de calculer m avec une approximation suffisante dans tous les cas que nous pourrons avoir à examiner.

Si nous prenons les logarithmes, nous aurons

$$\log m = \log \sin\left(\frac{A+\delta}{2}\right) - \log \sin\frac{A}{2},$$

et en différentiant par rapport à $\frac{A}{2}$,

$$\frac{dm}{m} = \left[\cot\left(\frac{A+\delta}{2}\right) - \cot\frac{A}{2}\right] d\,\frac{A}{2}.$$

En négligeant les termes affectés des puissances supérieures de $\frac{\delta}{2}$, qui, dans le cas des gaz, est toujours une très-petite

quantité, il vient

$$\frac{dm}{m} = -\frac{1}{\sin^2\frac{A}{2}}\cdot\frac{\delta}{2}\cdot d\frac{A}{2} = -\frac{1}{4\sin^2\frac{A}{2}}\cdot\delta.dA.$$

Il ne reste plus qu'à mettre cette expression en nombres. Mais pour plus de commodité nous remplacerons δ et dA par $\delta \sin 1'$ et $dA \sin 1'$, et alors δ et dA devront être exprimées en minutes, et l'on aura

$$\frac{dm}{m} = -\frac{\sin^2 1'}{4\sin^2\frac{A}{2}}\cdot\delta.dA.$$

Pour $A = 125^\circ$, d'où

$$\frac{A}{2} = 62^\circ 30',$$

on trouve

$$\frac{dm}{m} = -0{,}000\,000\,027.\delta.dA,$$

et comme m est très-peu différent de l'unité, on aura enfin

$$dm = -0{,}000\,000\,027.\delta.dA.$$

Si comme exemple on suppose $\delta = 5'$ (air) et $dA = 6'$, l'erreur ne sera pas encore d'une unité du sixième ordre. On voit d'après cela que la méthode décrite plus bas, qui permettait de mesurer les angles A à $2'$ près, était plus que suffisante.

DESCRIPTION GÉOMÉTRIQUE DES APPAREILS. — APPRÉCIATION DE LA PRÉCISION QU'ILS COMPORTENT. — DONNÉES NUMÉRIQUES.

Il nous reste maintenant à indiquer comment nos appareils étaient disposés pour donner aux observations la précision nécessaire.

Les *fig.* 1, 2 et 3 donnent une vue d'ensemble de tout le système. La direction des rayons lumineux est déterminée par deux lunettes de grande dimension, l'une C faisant fonction de collimateur, l'autre B servant à apprécier la direction des rayons lumineux; entre les deux se plaçait le prisme.

Collimateur. — C'est une bonne lunette astronomique de 1 mètre de distance focale principale, dont on a enlevé l'oculaire pour le remplacer par une fente très-fine. Cette lunette est fixée solidement sur un banc en bois chargé de morceaux de plomb et reposant par des vis calantes sur des billots scellés au plancher.

Lunette destinée à la mesure des déviations. — J'ai employé pour cet objet une lunette astronomique d'une distance focale de 2 mètres environ. Cette lunette reposait, par une de ses extrémités, sur une cloison au travers de laquelle on avait fait un trou pour lui donner passage; l'autre bout était fixé sur un assemblage de chevrons scellés dans le sol et reliés entre eux et à la cloison par des boulons.

Stabilité de ce système.— Les mouvements propres d'un tel système sont insensibles, et je me suis assuré que pendant une journée entière on peut les regarder comme nuls, à moins d'un ébranlement violent donné à quelqu'une de ses parties; à plus forte raison ne doit-on concevoir aucune crainte d'erreur relativement à des mesures exécutées à quelques instants d'intervalle. Néanmoins j'ai employé, autant que possible, la méthode du retournement. On conçoit en effet qu'il doive s'écouler un temps quelquefois assez long entre la détermination de la position initiale de la mire et le moment de l'observation de la déviation. Cependant ce n'est que dans des cas exceptionnels qu'il eût pu en résulter quelque erreur.

Si la stabilité des supports était satisfaisante, il n'en était pas de même de celle du plancher. La présence d'une personne dans un rayon de 2 mètres environ des lunettes

suffisait pour produire un déplacement de plus de 10 secondes. Je regrette bien vivement qu'il ne m'ait pas été possible d'installer mes appareils sur un sol parfaitement solide : non pas que les expériences aient pu perdre en précision, mais parceque'il a fallu plus d'une précaution gênante pour éviter toute influence fâcheuse.

Micromètre. — A la grande lunette est adapté un micromètre qui sort des mains habiles de M. Brunner. Ce micromètre porte une croisée de fils disposée de manière à être bissectée par l'image de la fente du collimateur. L'oculaire se meut avec la croisée de fils, de telle sorte que celle-ci se trouve toujours au milieu du champ de l'oculaire. Le pas de la vis micrométrique est de $\frac{1}{2}$ millimètre ; la tête de cette vis porte un tambour divisé en 200 parties. La division du tambour vaut donc $\frac{1}{400}$ de millimètre. L'oculaire est assez puissant pour que la course représentée par 4 de ces divisions soit appréciable ; or ces 4 divisions correspondent à très-peu près à 1″. La course totale que peut fournir le micromètre est de 15 millimètres, c'est-à-dire environ $\frac{1}{2}$ degré.

Éclairage de la fente. — La lumière d'une lampe a pu quelquefois suffire, mais il n'en a pas toujours été ainsi, à cause de l'absorption de lumière produite par les substances placées dans le prisme. Un héliostat dirigeait donc les rayons solaires sur la fente. Des verres de couleur, le plus souvent un verre rouge, permettaient d'employer une lumière homogène. On avait en outre eu recours à une disposition qu'il est bon de noter. Le disque solaire ne soustendant qu'un angle de $\frac{1}{2}$ degré environ, et l'objectif du collimateur ayant 1 mètre de distance focale, le faisceau de rayons parallèles envoyés par cet objectif avait à peine

1 centimètre de diamètre. Une telle exiguïté du faisceau lumineux a de nombreux inconvénients ; le moindre dérangement de l'appareil fait perdre la lumière, ou bien il amène le faisceau sur des parties différentes des glaces qui ferment le prisme, et ces glaces n'étant pas toujours parfaitement planes, il peut en résulter des variations imprévues dans la déviation. Pour obvier à tous ces inconvénients, une lentille de 25 centimètres environ de foyer, adaptée au porte-lumière et donnant l'image du soleil sur la fente, augmentait la divergence des rayons de manière à donner 4 centimètres environ de diamètre au faisceau.

Netteté des images. — Lorsqu'on opère avec de la lumière homogène en conservant à l'objectif une ouverture assez considérable, les images sont d'une grande netteté. Mais lorsqu'on interpose le prisme (sans les glaces qui le ferment), l'ouverture (3 centimètres sur 2 centimètres) étant petite relativement à la longueur focale de la lunette, des effets de diffraction se manifestent, et l'on peut le plus souvent observer une dizaine de franges de chaque côté de l'image de la fente.

Je visais ordinairement le milieu de l'image. Comme elle n'est que d'une vingtaine de secondes environ et qu'on pouvait parfaitement la bissecter à $\frac{1}{10}$ près de chaque côté, on voit que l'erreur de pointé ne peut être considérable. Il est même certain qu'il est plus avantageux de bissecter ainsi l'image que de chercher à évaluer la position des bords. Souvent en effet l'interposition du prisme rendant ces bords mal définis, on les voit bien lorsque les fils en sont à quelque distance, mais le voisinage de ceux-ci rend le pointé incertain. C'est là sans doute un phénomène d'irradiation. Lorsque la lumière est intense, on peut observer à ce sujet un effet assez remarquable.

La croisée des fils étant sur le milieu de la fente, l'apparence que l'ensemble présente est celui de la *fig.* 4,

c'est-à-dire que la fente paraît élargie dans toute la portion qui avoisine la croisée des fils.

Au reste il arrive fréquemment, lorsque l'appareil est muni de toutes ses glaces, que l'image se présente sous la forme d'une raie lumineuse accompagnée de bavures plus ou moins nombreuses. Il suffit le plus souvent, pour rendre cette image observable, de diminuer l'intensité de la lumière, ou encore de placer devant l'œil une tourmaline qui éteint le plus souvent une grande partie des bavures.

Du choix des glaces destinées à fermer le prisme. — C'est ici le moment de dire quelques mots du choix des glaces au point de vue de leurs propriétés optiques. Elles avaient à remplir deux conditions, être à faces sensiblement parallèles et ne pas troubler l'image de la fente.

La condition du parallélisme n'est pas difficile à remplir, puisque, s'il n'est pas parfait, on peut tenir compte de la faible déviation produite par cette cause, et aussi la diminuer en opposant l'un à l'autre les effets produits par chacune des deux glaces qui ferment le prisme.

Mais la netteté de l'image est plus difficile à obtenir. L'imperfection des surfaces, qui ne sont pour ainsi dire jamais parfaitement planes, et le défaut d'homogénéité de la matière mettent trop souvent obstacle à cette netteté de l'image. Je me suis vu obligé quelquefois de rebuter plusieurs décimètres carrés de glaces parallèles avant de trouver 8 centimètres carrés pouvant servir aux observations.

Il n'est d'ailleurs pas indifférent de présenter une glace au faisceau lumineux sous une inclinaison ou sous une autre. J'avais donc dû disposer un prisme d'essai uniquement destiné à l'épreuve des glaces. Les glaces parallèles que l'on peut trouver toutes fabriquées sont ordinairement travaillées dans du crown assez facilement fusible, que l'on prépare pour l'optique sous forme de feuilles comme les verres à vitres. Cette matière, un peu moins alcaline que celle des glaces ordinaires, n'est pas suffisamment réfrac-

taire, et présente souvent une grande quantité de stries. J'ai donc dû, pour opérer plus sûrement, prendre du crown en disques pour objectifs, que j'ai fait scier et travailler parallèlement (*).

Détermination du plan de réfringence, etc. — On sait que pour que des expériences du genre de celles-ci atteignent toute la précision qu'elles comportent, il faut que l'arête du prisme soit exactement perpendiculaire au plan de réfringence. Nous avons commencé par assigner à ce plan la position horizontale, nous réservant de placer verticalement l'arête du prisme.

Nous avons donc commencé par donner aux axes optiques des lunettes la position horizontale en plaçant sur leur corps ou tuyau une règle armée d'un niveau à bulle d'air. Un autre niveau placé sur l'un des côtés du micromètre permettait de faire en sorte que la croisée des fils décrivît bien une ligne horizontale.

Enfin la fente du collimateur était mise dans la position verticale au moyen d'un fil à plomb.

MESURE DES DÉVIATIONS.

Données relatives à la lunette. — La grande lunette, avons-nous dit, était destinée à mesurer les déviations. Cette mesure nécessite la connaissance exacte de deux éléments :

1° La distance comprise entre deux positions de l'image;

2° La distance du plan focal au centre optique de l'objectif.

Nous avons vu comment le micromètre pouvait donner à $\frac{1}{400}$ de millimètre près le déplacement de l'image.

Pour bien faire comprendre comment nous nous sommes procuré le second élément de la mesure des angles, nous

(*) Je n'ai eu qu'à me louer à ce sujet de la complaisance et de l'habileté de M. Radiguet, connu pour la spécialité du travail des glaces parallèles.

allons décrire en quelques mots la lunette dont la *fig.* 2 indique la disposition.

A, tête en cuivre portant l'objectif.

B, manchon en cuivre prolongeant le corps et dans lequel se meut au moyen du pignon P le tuyau qui porte les oculaires.

C, collier destiné à fixer les tubes à oculaires.

M, micromètre.

La longueur du tuyau de R en S a été trouvée de $1^{m},8007$.

D'après diverses cotes que nous nous abstenons de reproduire l'épaisseur du système objectif est égale à $9^{mm},35$. Nous avons supposé, et l'erreur n'est pas bien considérable, que le centre optique se trouvait placé à la moitié de l'épaisseur. Il résulte des autres mesures prises que ce centre optique se trouverait en avant du point R à une distance de $46^{mm},025$.

On a trouvé d'autre part que le plan des fils du micromètre se trouvait à une distance de la face postérieure *ab* égale à $2^{mm},50$.

On peut ainsi récapituler ces divers éléments :

	m
Distance du centre optique à R..........	0,046025
Distance de R à S.....................	1,800700
Distance des fils à la face *ab* du micromètre.	0,002500
	1,849225

Pour avoir la distance focale cherchée, il faut ajouter à cette longueur la distance variable ou *tirage* de S au plan *ab*. Comme d'une expérience à l'autre cette distance peut être modifiée soit par nécessité, soit par inattention, nous avions soin de la mesurer à chaque fois et de la mentionner au tableau des résultats.

Cette quantité ne s'écartait jamais beaucoup de 14 centimètres. On voit donc que le rayon du cercle dans lequel nous mesurons les arcs correspondant aux déviations a en

nombre rond 2 mètres. Nous pouvons d'ailleurs fixer $\frac{1}{2}$ millimètre comme limite supérieure de l'erreur que nous avons pu commettre dans l'évaluation de cette longueur. Dans ce cas l'erreur résultant sur les angles serait $\frac{1}{4000}$ de leur valeur ; et comme il y a 3600″ dans 1°, on voit qu'il faudrait avoir à mesurer des déviations de plus de 1° pour commettre de ce fait une erreur de 1″.

Il est bon de faire remarquer que dans un cercle de 2 mètres de rayon l'arc de 1″ n'est que très-peu inférieur à $\frac{1}{100}$ de millimètre, c'est-à-dire que 1″ correspond à 4 divisions de la tête de la vis de notre micromètre.

Mesure des angles supérieurs à 12′.— Emploi de prismes auxiliaires.— La course du micromètre étant assez limitée, je me suis servi pour mesurer les déviations supérieures à 12′ d'un prisme de crown qui déviait de 17′ 5″ les rayons rouges. Cette déviation se mesurait d'ailleurs au moyen de l'appareil lui-même.

Comme il était d'une grande importance de placer ce prisme toujours de la même manière afin de n'introduire par son usage aucune erreur nouvelle, on avait adapté aux plaques *pp* (*fig.* 1, *Pl. IV*) fermant les tubes que nous décrirons ci-après, deux petites plates-formes que l'on pouvait rendre horizontales dans le sens de leur longueur au moyen du bouton *b* (*voir* la *fig.* 5). Chacune de ces petites plates-formes parfaitement dressées a environ 3 centimètres de largeur. On y plaçait le prisme de manière que sa face d'entrée fût toujours bien parallèle à la plaque. Avec ces précautions, qui d'ailleurs n'étaient pas superflues, on pouvait être sûr que le prisme employé produisait toujours identiquement la même déviation.

LE PRISME.

Sa disposition, sa matière et ses dimensions. — Notre prisme est formé d'un seul morceau de fer forgé, sa hauteur est de 7 centimètres environ, sa longueur de 18 centimètres; l'épaisseur des parois est d'une vingtaine de millimètres. Au milieu est un conduit de 3 centimètres de hauteur sur 22 millimètres de largeur, de forme rectangulaire. La *fig.* 6 donne la coupe par un plan horizontal.

Voici l'explication de cette figure :

TT, trous destinés à permettre le nettoyage des glaces sur la face intérieure.

B, bouchons à vis pour fermer ces trous.

On les serre fortement au moyen d'une forte clef à levier, portant deux goujons que l'on introduit dans les trous *tt*.

ss, saillie circulaire qui écrase une mince rondelle de cuivre sur la partie plane *m* du trou.

Les deux faces du prisme ont été rodées soigneusement et sont parfaitement rectangulaires sur la base RS du prisme (*fig.* 7). On a pratiqué dans cette base un pas de vis qui sert, comme on le verra plus tard, à monter le prisme sur l'appareil au moyen duquel on en mesure l'angle.

Pour assujettir chacune des glaces, on la pose sur un mastic bien broyé dont nous parlerons ci-après. La pression se fait sur la glace par l'intermédiaire d'une plaque de fer *pp* (*fig.* 6) bien plane, et au moyen de pattes portant de petites vis, qui pressent modérément sur la plaque de fer. Les deux *fig.* 6 et 7, qui représentent, la première une coupe, la seconde une vue de face du prisme, donnent facilement une idée de cette disposition.

Le prisme est réuni par sa partie supérieure à une plaque de fer PP parfaitement dressée sur sa face inférieure. Cette face est elle-même bien parallèle à la base RS du prisme.

La communication de l'intérieur du prisme avec l'at-

mosphère se fait en O par un conduit de 1 centimètre environ de diamètre. On ferme l'ouverture par un petit disque mince faisant soupape, de manière à laisser la pression intérieure s'équilibrer avec celle de l'atmosphère.

Luts. — La question de la fermeture des appareils n'a pas été la moins embarrassante. Le lut à employer devait réunir plusieurs conditions essentielles : être applicable à froid d'une manière commode, résistant à la chaleur, adhérent au fer et au verre, etc.

Des divers essais que j'ai faits, la formule suivante est celle qui m'a le mieux réussi :

Azotate de potasse..................	P E
Carbonate de chaux (blanc de Meudon)..	

Le tout porphyrisé en humectant avec de l'alcool ordinaire.

On conçoit facilement pourquoi l'azotate de potasse cristallisant à l'état anhydre, fondant vers 300°, ne se décomposant qu'à une chaleur rouge, laissant pour résidu de la potasse, a dû remplir la plupart des conditions.

Pour humecter on employait l'alcool au lieu d'eau, parce que celle-ci, dissolvant le sel, produit pendant la dessiccation des cristallisations qui détruisent l'homogénéité de la pâte.

Comme le mélange indiqué offre l'inconvénient d'être peu liant, j'y ajoutais ordinairement un peu de potasse caustique.

Il va sans dire que pour des températures au delà de 600°, du borate de soude ou des silicates facilement fusibles conviennent mieux que l'azotate de potasse.

Enceinte où l'on chauffe le prisme ; tubes qui prolongent cette enceinte. — On place le prisme dans une boîte rectangulaire en fer forgé. A cet effet la plaque PP dont nous avons parlé ci-dessus s'applique sur la face supérieure de cette boîte ; elle y est maintenue par deux fortes pinces à vis CC (*voir* la *fig.* 1).

La *fig.* 8 donne une coupe de cette boîte faite par un plan perpendiculaire à sa longueur. On y voit aussi une enveloppe en tôle remplie ordinairement d'un bain de plomb destiné à régulariser la distribution de la température.

On sait avec quelle facilité les images sont déformées par le trouble qui résulte dans l'atmosphère d'une inégale distribution des températures. Ici il s'agissait de différences de température pouvant s'élever à plusieurs centaines de degrés. Pour éviter de ce côté toute influence fâcheuse, chacune des ouvertures de la boîte que nous venons de décrire se prolonge par un tube en fer de 30 centimètres environ de longueur et de 7 centimètres de diamètre extérieur.

Chacun de ces tubes est fermé en *p* par une glace à faces parallèles placée normalement au trajet des rayons lumineux. Enfin, pour empêcher la communication de la chaleur jusqu'à ces glaces, elles sont précédées d'une portion de tube en cuivre, entourée d'un manchon où l'on fait circuler un courant d'eau froide.

Primitivement j'avais eu l'intention de faire le vide autour du prisme, et ce n'était pas une petite difficulté. Heureusement que l'expérience m'a démontré que dans ces tubes assez étroits relativement à leur longueur, et d'ailleurs fermés de tous côtés, il ne se produisait pas de courants capables de déformer les images. De plus les couches de même température restant sensiblement normales au trajet des rayons lumineux, ceux-ci n'éprouvent pas de déviation sensible. C'est ce que l'on peut vérifier en chauffant tout l'appareil sans introduire aucune substance dans le prisme.

Fourneau. — Tout le système que nous venons de décrire est chauffé au moyen d'un fourneau en tôle (*voir* la *fig.* 1) revêtu intérieurement de briques, qui n'a pas moins de $0^m,40$ de long sur $0^m,35$ de large, et une

profondeur de $0^{m},25$. Ce fourneau est suspendu à deux fortes traverses en fer faisant corps avec la double enveloppe qui entoure la boîte. Enfin une hotte suspendue au plafond à peu de distance du fourneau, et complétement indépendante de lui, sert à accélérer le tirage en même temps qu'à enlever les vapeurs qui pourraient incommoder l'opérateur. La figure indique suffisamment les autres détails, tels que portes, registres, etc., pour qu'il soit inutile de les décrire.

Pied; sa disposition pour le retournement, son réglage. — Nous avons indiqué plus haut combien il était avantageux de pouvoir opérer le retournement du prisme. Mais, comme on le pense bien, on ne peut compter sur les avantages indiqués qu'aux conditions suivantes :

1° Le retournement aura lieu instantanément, afin que rien ne puisse changer d'une observation à l'autre.

2° Il devra s'opérer avec précision.

La première de ces conditions exigeait donc que le système se mût tout d'une pièce. Voici comment ce résultat était obtenu. La boîte en fer destinée à recevoir le prisme était montée par son fond sur un arbre vertical, en fer forgé, de 4 centimètres environ de diamètre. Cet arbre traversait le fourneau, puis le cendrier, et se terminait au-dessous de ce dernier par un petit plateau circulaire dont nous allons expliquer l'usage.

La partie inférieure du support se compose, comme le montre la figure, d'un fort pied en fonte, à trois branches, munies chacune d'une vis calante. Trois tiges en fer partent de l'extrémité de chaque branche et viennent se réunir à une hauteur de 40 centimètres pour porter un collet en bronze.

Un arbre en fer traverse ce collet, et sa pointe, formant pivot, vient reposer au centre du pied à trois branches. Cet arbre porte à sa partie inférieure un bras en bronze avec vernier et vis de rappel, le tout se mouvant sur la circon-

férence d'un cercle divisé. On peut par ce moyen opérer le retournement à 1′ près.

Ce même arbre porte à sa partie supérieure un plateau de même diamètre que celui que nous avons mentionné tout à l'heure. Ces deux plateaux sont réunis par six vis, dont trois sont disposées de manière à les rapprocher, et les trois autres à les écarter l'un de l'autre.

Pour régler ce système, on place un niveau à bulle d'air sur la face supérieure, qui, avons-nous dit, est parfaitement plane, de la boîte en fer; puis, tournant l'appareil dans divers azimuts, on fait agir les trois vis calantes du pied et les six vis des plateaux jusqu'à ce que la bulle du niveau reste au zéro dans toutes les positions possibles. On a ainsi rendu la face supérieure horizontale et l'axe de rotation vertical.

MESURE DE L'ANGLE RÉFRINGENT DU PRISME.

Cette mesure m'a causé quelque embarras à cause des dimensions inaccoutumées du prisme. Je vais donc indiquer avec quelque détail la manière dont cette mesure était effectuée, afin de ne laisser aucune incertitude sur chacune des opérations.

Les moyens optiques seuls permettaient d'obtenir cette mesure avec une précision suffisante.

Les dimensions et le poids du prisme empêchaient tout d'abord de songer à mesurer son angle sur les goniomètres dont la disposition est due à M. Babinet et qui se trouvent aujourd'hui dans tous les cabinets de physique. Je n'avais d'ailleurs ni le théodolite, ni l'emplacement nécessaires pour faire cette mesure par la méthode employée par MM. Biot et Arago.

Il ne me restait de ressources que dans le principe du goniomètre de Wollaston. J'avais à ma disposition un cercle divisé horizontal donnant la minute, sur lequel il

était facile de monter le prisme; mais ce qui l'était moins, c'était, on va le comprendre, de viser à la fois dans les deux faces.

On sait que dans le goniomètre à réflexion, lorsque les faces de l'angle dièdre à mesurer se rencontrent effectivement, on a soin de placer l'arête à peu près en coïncidence avec l'axe de rotation, de cette manière une moitié de la lunette vise dans l'une des faces et l'autre moitié dans l'autre.

Or il est facile de voir par la *fig.* 6 que, dans notre cas, le centre de rotation étant en C, le point M_1, milieu de la partie réfléchissante de gauche, viendrait se placer en M'_1 de telle sorte qu'un rayon OM'_1 prendrait après la réflexion la direction $M'_1 R_1$ et se trouverait alors distant de 65 millimètres du rayon MR réfléchi sur le milieu de la surface de droite.

Pour que le point M_1 vînt en M par la rotation, il eût fallu que l'axe passât par un certain point C'. Or il suffit de dire que ce point C' est à 13 centimètres environ de A pour montrer la presque impossibilité d'user de cette ressource.

Ne pouvant d'ailleurs songer, pour bien des raisons, à recevoir les deux rayons réfléchis sur un même objectif, qui eût dû avoir de 9 à 10 centimètres d'ouverture, j'ai pris le parti de me servir de deux lunettes distinctes, mais solidaires l'une de l'autre. Ces deux lunettes avaient 35 centimètres environ de distance focale principale. L'une d'elles était fixée invariablement au support commun : l'autre pouvait se rapprocher ou s'écarter de la première par des moyens de réglage faciles à concevoir et que par conséquent je ne décrirai pas.

On eût pu rendre les axes de ces lunettes exactement parallèles en plaçant à une distance assez considérable une mire composée de deux points placés à la même distance que les axes des lunettes; mais on peut remplacer cette manœuvre par une autre plus avantageuse.

Il est généralement assez difficile dans Paris de trouver des points de mire qui soient à la fois suffisamment éclairés et assez distants. Pour que les deux rayons tombant en M_1 et en M (*voir* la *fig.* 6) soient parallèles à $\frac{1}{10}$ de minute près, il faudrait, vu leur écartement (65 millimètres environ), qu'ils émanassent d'un point situé à 2230 mètres. Or un point convenable même à 223 mètres ne se trouve pas toujours.

Une considération géométrique très-simple permet de lever la difficulté.

Soit (*fig.* 9) α l'angle formé par les axes optiques de nos deux lunettes. Si la mire est en O, lorsque nous voudrons amener les deux faisceaux réfléchis R et R_1 à coïncider avec les axes de nos deux lunettes, il faudra donner à la surface M_1 une position qui différera du prolongement de la face M, d'un certain angle ξ que nous allons nous proposer d'évaluer.

Pour cela, appelons $2b$ l'angle IMO. On trouve facilement

$$\text{IDC} = b - \alpha, \quad \text{OEC} = b - 6$$

et

$$\text{IM}_1\text{C} = b - \alpha - \xi, \quad \text{OM}_1\text{C} = b - 6 + \xi,$$

d'où, à cause de l'égalité des deux angles IM_1C et OM_1C,

$$b - \alpha - \xi = b - 6 + \xi,$$

d'où

$$\xi = \frac{6 - \alpha}{2}.$$

On voit donc qu'une manière très-simple d'annuler ξ consiste à faire $\alpha = 6$. Rien n'est plus facile; une fois le point O qui doit servir de mire choisi, l'angle 6 est déterminé; si alors on place les deux lunettes de façon que leurs centres optiques se trouvent en M et M_1, et que nous ame-

nions dans chacune d'elles les images du point O à coïncider, les deux lunettes feront un angle 6, et par suite l'angle ξ se trouvera annulé dans l'observation de la mesure de l'angle.

Il est bon de mentionner que c'était toujours après l'opération que l'on effectuait la mesure de l'angle, et cela afin d'être sûr que les glaces avaient bien pris leur place sur la couche de lut. Quant à l'erreur qui pourrait résulter d'une déformation de ce lut pendant son refroidissement, il n'y a pas lieu de s'en préoccuper si l'on songe que son épaisseur ne dépassait guère $\frac{1}{10}$ de millimètre.

On voit que le procédé que nous venons de décrire permet de mesurer les angles avec toute la précision possible. Malheureusement on ne peut toujours profiter complétement de cette précision, et cela à cause de la circonstance que voici. Il arrive quelquefois que par suite du retrait inégal que subissent les glaces et la matière du prisme après la solidification du mastic, les surfaces fléchissent assez pour déformer un peu les images ou bien changer le foyer des lunettes, ce qui amène alors de l'incertitude dans le pointé.

DESCRIPTION D'UNE EXPÉRIENCE.

Pour mieux faire comprendre la conduite de l'opération et indiquer quelques précautions omises pour abréger les indications qui précèdent, nous allons esquisser les diverses phases d'une expérience.

On vérifie l'horizontalité des diverses parties de l'appareil qui doivent satisfaire à cette condition.

On place le prisme dans l'appareil ; puis on chauffe jusque vers 300° pour ramollir le mastic.

On place alors les glaces qui servent à fermer les extrémités des tubes. On ne les avait pas mises tout d'abord, afin de pouvoir chasser l'humidité ou les fumées produites par

les poussières organiques qui ont pu pénétrer dans l'appareil.

On observe alors la position de l'image, puis on opère le retournement; on a ainsi le double déplacement produit par l'ensemble des quatre glaces qui ferment l'appareil.

Après avoir ramené l'appareil dans sa première position, on introduit la matière dans le prisme; puis, lorsque la température suffisante est atteinte, on fait l'observation, en y comprenant, bien entendu, le retournement lorsque la matière ne se dissipe pas trop vite pour qu'on puisse l'opérer.

Enfin, il est bon pour terminer l'opération de chasser toute la vapeur qui peut rester dans le prisme et d'observer à nouveau le déplacement produit par les glaces de l'appareil.

DES CAUSES D'ERREUR OU D'INCERTITUDE.

Ces causes sont assez nombreuses, et, loin de chercher à les dissimuler, nous allons les énumérer afin de pouvoir apprécier l'influence de chacune d'elles.

Parlons d'abord de celles qui résultent des circonstances ou de la conduite de l'expérience.

Lorsqu'on est obligé d'élever beaucoup la température du fourneau, l'air de la chambre, si celle-ci n'est pas très-vaste, et c'est le cas où nous sommes, finit par s'échauffer notablement, et il en résulte des courants d'air qui rendent les images vacillantes.

On peut remédier en partie à cet inconvénient par une large ventilation.

Une autre cause d'erreur résulterait d'une inégale température entre l'intérieur et l'extérieur du prisme, puisque la supposition fondamentale de l'interprétation de l'expérience est justement cette égalité des températures. Pour éviter cette inégalité, il faut avoir soin de mener le feu

assez lentement, de telle sorte que l'on puisse facilement saisir un état stationnaire convenable à chaque cas.

Les expériences faites à des températures voisines du rouge sont affectées de la cause d'erreur suivante.

Une partie de l'intérieur de la boîte s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'air qui y est contenu. L'erreur qui en résulte n'est pas aussi considérable qu'on pourrait le croire tout d'abord. Soit en effet n l'indice relatif résultant d'une observation ainsi faite. Pour avoir l'indice absolu, il faudra multiplier cette quantité n par 1,000294 indice de l'air; ou par une approximation bien suffisante, ajouter à n la quantité 0,000 294. Si le milieu extérieur était de l'azote pur, ce serait 0,000 300 qu'il faudrait ajouter. La différence n'est que de 6 unités du dernier ordre, et on peut d'ailleurs en tenir compte. On pourrait remédier à l'inconvénient signalé en faisant passer dans les tubes un courant d'hydrogène.

La cause d'incertitude la plus grande est celle relative à l'état de la vapeur au moment où l'on opère, et il est bon d'entrer à ce sujet dans quelques détails.

On sait que la plupart des vapeurs, ou plutôt toutes ont aux environs de leur point de liquéfaction une marche plus ou moins irrégulière dans leur dilatation.

L'inconvénient de cette circonstance peut être envisagé soit au point de vue expérimental, soit au point de vue théorique.

Au point de vue expérimental, il devient extrêmement important de bien préciser la température à laquelle s'est faite la détermination. Cette condition est des plus importantes; l'expérience elle-même l'indique, car souvent une différence dans la vivacité de l'ébullition d'une matière peut changer, de quantités assez petites il est vrai, mais enfin changer, la déviation produite. Cet effet est des plus sensibles, avec le soufre, dont la densité varie, comme l'on sait, d'une manière si considérable avec la température. Pour

éviter toute incertitude, à défaut d'autre moyen de vérification pour la température, nous nous sommes tenu autant que possible au point même d'ébullition de chacune des matières sur lesquelles nous avons opéré.

Il reste à savoir maintenant si les densités trouvées par les observateurs et qui devront nous servir par la suite, conviennent bien aux circonstances de nos opérations. Généralement ces densités n'ont pas été prises très-loin du point d'ébullition des substances; mais enfin, comme elles n'ont jamais pu l'être à ce point lui-même, il peut toujours rester à cet égard une petite incertitude. Je ne puis m'empêcher de dire, à propos de densités, combien les derniers travaux de M. Deville m'ont encouragé à entreprendre les recherches qui font l'objet de ce Mémoire par la détermination des densités d'un grand nombre de corps à des températures différentes.

Au point de vue théorique, on doit se demander si la connaissance de la densité d'une vapeur, à l'instant où l'on observe la réfraction qu'elle produit, suffit, comme lorsqu'il s'agit d'un gaz, pour qu'on puisse déduire de cette seule observation l'effet de réfraction que produira cette même vapeur dans toute autre circonstance. Autrement dit, pourra-t-on regarder le pouvoir réfringent de cette vapeur comme constant, que celle-ci soit saturée ou non, et même dans le cas où la dilatation de cette vapeur n'est pas régulière?

Probablement non, mais on peut certainement dire que les variations du pouvoir réfringent, si elles existent réellement dans ces circonstances, ne sont pas considérables. On peut s'en rendre compte par les résultats mentionnés par Dulong dans son Mémoire, où il cite trois vapeurs qu'il a observées à l'état dilaté et à l'état de saturation (1).

---

(1) Voyez *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. VII, 1827, p. 345 et suivantes.

Je dois dire d'ailleurs que si je retrouve des circonstances favorables à la continuation de ces recherches, c'est sur des vapeurs surchauffées que je compte opérer, autant toutefois que cela sera possible. Il est bien évident, par exemple, qu'à moins que je ne réussisse enfin à fermer mes prismes par du quartz par exemple, on devra toujours renoncer à opérer sur la vapeur de soufre surchauffée, puisqu'elle n'atteint une dilatation régulière que vers le point de fusion du verre.

Il n'est pas inutile d'ailleurs de faire remarquer que l'observation sur les vapeurs surchauffées ne nécessite pas la connaissance de la température lorsque la vapeur contenue dans le prisme et le gaz qui entoure celui-ci, suivent la même loi de dilatation, et si l'influence de la température sur la réfraction est la même pour tous les deux. Il suffirait alors d'être sûr que le prisme ne renferme que de la vapeur à étudier et de chercher un point de chaleur tel, que la déviation ne varie plus avec la température, l'indice relatif devant en être indépendant. Malheureusement cette condition d'avoir de la vapeur pure en même temps que surchauffée, nécessite, ainsi que je l'ai reconnu, des dispositions spéciales que je n'ai encore pu réaliser.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

Nous allons maintenant donner les résultats des expériences que nous avons faites sur les divers corps qui suivent, en indiquant pour chacun d'eux les circonstances particulières qui ont pu paraître dignes de remarque.

Mercure.

Cette vapeur, ainsi que me l'avait prédit M. Pouillet, est des plus difficiles à renfermer, et, ce qu'il y a de plus fâcheux, c'est qu'il est très-difficile de s'assurer qu'il ne se

produit pas de fuites. Aussi ai-je opéré à plusieurs reprises sur ce corps, et toujours avec les plus grands soins. Il est très-important de chauffer avec modération, afin d'avoir une température assez longtemps stationnaire au point convenable.

Voici les résultats des deux meilleures expériences : l'une a donné une déviation de 3′ 34″, l'autre une déviation de 3′ 25″. On en déduit les deux indices

1,000563,
1,000549,

dont la moyenne est

1,000556.

Ce résultat est relatif aux rayons rouges. Je n'ai d'ailleurs observé aucune coloration sensible dans la vapeur de mercure.

Soufre.

J'ai expliqué plus haut pourquoi il était très-important avec le soufre de se maintenir exactement au point d'ébullition. L'inégale dilatation du soufre par rapport à celle de l'air est très-sensible; il suffit seulement d'un peu de tumulte dans la production de la vapeur pour que l'image soit agitée et déformée par l'inégale action des diverses parties de la vapeur.

J'ai été obligé d'avoir recours au prisme auxiliaire de crown pour mesurer la déviation.

Une expérience faite au rouge excessivement sombre a fourni l'indice

1,001475.

Je ne cite ce résultat que pour donner une idée de la variation que peut introduire la température.

Une très-bonne expérience faite au point précis de l'ébullition a donné 17′53″ de déviation. On en déduit l'indice

1,001629.

Il s'agit toujours des rayons rouges.

Le soufre disperse d'une manière notable. J'ai vu un spectre commençant au rouge, mais que je n'ai pu suivre au delà du vert. Du rouge au vert la distance était d'environ 25″.

Sous une épaisseur de quelques centimètres seulement, la vapeur de soufre est jaune citron. Vers 1 décimètre elle est orangée, et au delà elle devient rouge.

Il est très-facile de s'assurer qu'il ne sort pas de vapeur de soufre du prisme. Il suffit à cet effet de souffler par un des trous *a* (voyez *fig.* 1), et de mettre les narines à l'autre ; l'odeur de l'acide sulfureux est assez sensible pour que la moindre trace de ce corps soit immédiatement décelée. Mais jamais on n'observe de fuite, par cette circonstance que le soufre, attaquant superficiellement les bords des petites ouvertures qui pourraient accidentellement exister, concourt à les boucher exactement.

Phosphore.

Ce corps est un des plus désagréables à manier dans ces circonstances. On a souvent de la peine à terminer une opération. Il est d'une part très-difficile de régulariser son ébullition ; d'autre part, les surfaces des glaces sont bientôt hors d'état de laisser passer la lumière : du phosphore rouge s'y dépose, et en outre la surface du verre est rapidement corrodée par les vapeurs de phosphore. Chose remarquable, les portions de la surface qui sont en contact avec ce corps à l'état liquide sont à peine attaquées. Peut-

être, ainsi que le pense M. Deville, cet effet tient-il à la présence du fluor dans le phosphore.

J'ai trouvé pour ce corps l'indice

1,001364.

La dispersion qu'il produit est considérable. J'ai pu observer un spectre occupant une étendue de près de 1′20″. Toutes les couleurs y sont bien visibles.

Arsenic.

On ne peut répondre d'une grande exactitude dans les observations faites sur ce corps, par le motif que pour le vaporiser il faut pousser la température jusqu'au point de ramollissement des glaces qui ferment le prisme, c'est-à-dire au rouge cerise ou à très-peu près. Or, au moment où les glaces commencent à se ramollir, elles se déforment par suite de la différence entre leur dilatation et celle de la matière du prisme. Tout ce que l'on peut faire dans ce cas, est donc de suivre l'image jusqu'à ce qu'elle atteigne un état stationnaire, et de ne plus tenir compte des mouvements d'ailleurs irréguliers qu'elle peut prendre ensuite et qui sont dus à la déformation des glaces.

J'ai lieu de croire que l'indice

1,001114,

que j'ai obtenu par une expérience ainsi conduite, ne diffère pas beaucoup de la véritable valeur.

La dispersion produite par l'arsenic est très-prononcée. Le spectre se termine au vert.

Vue sous une épaisseur de 12 à 15 centimètres, la vapeur d'arsenic est d'un jaune citron.

TABLEAU COMPARATIF DES RÉSULTATS.

Nous avons réuni dans le tableau suivant les résultats de nos expériences, en y joignant ceux obtenus par M. Dulong pour les quatre corps simples qu'il avait étudiés, à savoir : l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le chlore.

Nous avons ajouté à ce tableau les densités des vapeurs ou des gaz, ainsi que leurs équivalents. Les densités sont celles qui résultent des travaux les plus récents; quant aux équivalents, ils ont été rectifiés ou vérifiés d'après le dernier travail de M. Dumas sur ce sujet.

Nous avons effectué le quotient $\frac{m^2 - 1}{d}$, en le multipliant par 1000 afin de n'avoir pas à écrire des zéros inutiles. Nous avons eu ainsi ce que l'on est convenu d'appeler le *pouvoir réfringent*.

Il est bon d'ailleurs de faire remarquer que, lorsqu'il s'agit des gaz, une autre expression telle que $\frac{m - 1}{d}$ serait parfaitement équivalente à celle-ci au point de vue empirique, puisque les indices étant de la forme $1 + \varepsilon$, ε étant une quantité assez petite, leurs carrés seront égaux à $1 + 2\varepsilon$ à une quantité près qui est certainement au-dessous des erreurs d'observations.

Sans attacher à ces quotients $\frac{m - 1}{d}$ ou, suivant l'habitude, $\frac{m^2 - 1}{d}$ aucune importance théorique, on peut s'en servir pour donner une idée de l'effet produit sur la lumière par une certaine unité de poids des différentes matières qui serait contenue dans l'unité de volume, ou d'après le choix des unités par $1^{gr},29$ de chaque corps renfermé à l'état de vapeur dans une capacité de 1 décimètre cube. Quoi de plus

naturel alors de chercher ce qui arriverait si on renfermait dans le même volume d'abord $1^{gr},29$ d'hydrogène, puis des quantités chimiquement équivalentes des différents autres corps? C'est ce qu'indique la dernière colonne du tableau dans laquelle on a indiqué le produit du pouvoir réfringent par l'équivalent (*).

Voici ce tableau :

(*) Ce n'est pas la première fois qu'on a eu l'idée de considérer des expressions de ce genre. M. Berthelot notamment (*Annales de Chimie et de Physique*, 1856) a eu l'occasion de le faire à propos de quelques produits organiques à l'état liquide.

SUBSTANCES.	INDICES ABSOLUS.	$(m^2 - 1) \times 1000$.	DENSITÉ.	$\frac{(m^2 - 1) \times 1000}{D}$ ou POUVOIR RÉFRINGENT.	ÉQUIVALENTS (H = 1).	PRODUITS du POUVOIR RÉFRINGENT par l'équivalent.
Soufre.	1,001629	3,258	6,617	0,492	16	7,87
Phosphore........	1,001364	2,728	4,355	0,626	31	19,41
Arsenic.	1,001114	2,228	10,39	0,214	75	16,08
Mercure..........	1,000556	1,112	6,976	0,159	100	15,93
Hydrogène...... .	1,000138*	0,277	0,0692	4,003	1	4,003
Oxygène..........	1,000278	0,544	1,1056	0,4924	8	3,939
Azote.	1,000300	0,601	0,9713	0,6187	14	8,661
Chlore.	1,000772	1,544	2,44	0,6328	35,5	22,464

* Ces quatre derniers nombres sont empruntés au Mémoire de Dulong.

En jetant les yeux sur ce tableau, la première chose que l'on doive remarquer est la suivante :

	Pouvoir réfringent.
Oxygène...........	0,4924
Soufre.............	0,4923
Azote..............	0,6187
Phosphore..........	0,6264

Ces coïncidences sont-elles accidentelles ou bien doit-on les rapprocher des analogies reconnues par les chimistes entre l'oxygène et le soufre, l'azote et le phosphore? Je me bornerai à poser la question.

Il est encore d'autres points dignes de quelque attention. Mais les remarques que je pourrais faire à ce sujet trouveront mieux leur place à la suite de l'étude de quelques autres corps que j'espère pouvoir bientôt adjoindre au tableau précédent, malgré les difficultés particulières qu'ils m'ont jusqu'ici présentées.



MÉMOIRE SUR LA PRODUCTION D'UN CERTAIN NOMBRE DE PHOSPHATES ET D'ARSÉNIATES CRISTALLISÉS;

Par M. H. DEBRAY.

Les phosphates et les arséniates obtenus dans nos laboratoires sont en général des corps amorphes; ceux que l'on trouve dans la nature (et ils constituent un groupe de minéraux nombreux), sont souvent remarquables par la netteté de leurs formes et par leur composition ordinaire-

ment plus variée que celle des produits artificiels. Aucune de ces espèces minérales n'a été reproduite jusqu'ici. Les chlorophosphates (apatite, wagnérite) ont seuls fixé l'attention des chimistes. Ils ont été préparés par diverses méthodes. C'est ainsi que l'apatite a été obtenue pour la première fois par M. Daubrée (1) en faisant passer des vapeurs de chlorure de phosphore sur de la chaux. Après lui M. Manross (2) et M. Gottlieb (3) ont reproduit cette remarquable espèce minérale en faisant réagir à une température élevée des phosphates alcalins sur du chlorure de calcium. M. Forchammer (4) a également obtenu des cristaux bien définis de cette substance par la réaction du phosphate de chaux sur le chlorure de calcium. Enfin, MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron ont récemment fait connaître (5) un procédé général qui permet d'obtenir non-seulement l'apatite et le wagnérite, mais encore d'autres substances qui ne diffèrent de ces deux types que par de la chaux et de la magnésie, par des oxydes de fer, de manganèse, etc. Il est fondé sur ce fait, qu'un phosphate quelconque chauffé au rouge, dans un excès de chlorure de même base, se combine avec une portion de ce chlorure après s'être transformé en phosphate tribasique et donne ainsi naissance à un produit cristallisé insoluble, que l'on sépare, après le refroidissement, de l'excès de chlorure par des lavages plus ou moins prolongés.

Mais tous ces procédés appartiennent exclusivement à la voie sèche; ceux que je me propose de faire rapidement connaître dans la première partie de ce Mémoire sont au contraire fondés sur l'emploi de la voie humide. Ils peuvent

---

(1) *Annales des Mines*, 4e série, t. XIX, p. 654.

(2) *Thèse inaugurale*, Gottingen, 1852.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVII, p. 95.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 77.

(5) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVII, 20 décembre 1858.

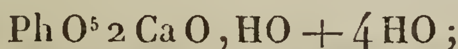
être employés pour la reproduction de l'apatite et d'un grand nombre de phosphates simples ou doubles hydratés et toujours insolubles dans l'eau. Le plus souvent les réactions s'effectuent à une température comprise entre 0° et 100°; quelquefois cependant j'ai dû l'élever jusqu'à 250°. Les substances qui devaient réagir étaient alors introduites dans des tubes scellés à la lampe que l'on chauffait au bain d'huile.

Dans la seconde partie de ce Mémoire, je décris les substances que j'ai obtenues. Toutes ne sont pas des produits naturels; mais comme elles ont été préparées de la même manière et que plusieurs d'entre elles, soumises, à une température plus ou moins élevée, à l'action de l'eau ou des dissolutions salines, se sont transformées en de véritables espèces minérales, il m'a semblé utile de les mentionner, d'autant plus que rien ne dit qu'elles ne figureront pas un jour dans le catalogue des minéralogistes.

I. — Méthodes employées pour la préparation des phosphates et des arséniates cristallisés.

I. Si l'on met de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique en digestion avec un carbonate, en général le carbonate se transforme en phosphate ou en arséniate cristallisé, renfermant une quantité d'eau de cristallisation variable avec la température à laquelle on opère.

Ainsi, à la température ordinaire, le carbonate de chaux et l'acide phosphorique donnent un phosphate de chaux dont la composition est représentée par la formule



$$PhO^5 2CaO, HO + 4HO;$$

à 100° on obtient le composé



$$PhO^5 2CaO, HO.$$

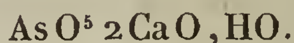
L'acide arsénique et le carbonate de chaux donnent à la

température ordinaire le composé



$$AsO^5\,2CaO,4HO \text{ (haidingérite)},$$

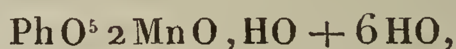
à 100° et au-dessus



$$AsO^5\,2CaO,HO.$$

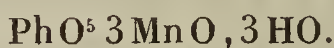
II. On filtre la liqueur acide qui a séjourné à la température ordinaire sur le carbonate; en la chauffant on obtient le plus souvent des produits bien cristallisés.

La dissolution de phosphate de manganèse, chauffée à 70°, donne le corps



$$PhO^5\,2MnO,HO + 6HO,$$

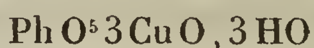
au-dessus de 100°



$$PhO^5\,3MnO,3HO.$$

III. L'eau exerce à une température élevée, sur un très-grand nombre de phosphates et d'arséniates, une action remarquable qui peut être utilisée avec avantage pour produire d'autres matières cristallisées. En général, le phosphate ou l'arséniate se transforme en un composé plus basique qui se dépose au sein de l'eau devenue nécessairement acide.

C'est ainsi que le phosphate de cuivre



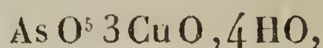
$$PhO^5\,3CuO,3HO$$

chauffé dans l'eau pure à 200° se transforme en cristaux bien définis de *libethénite* :



$$PhO^5\,4CuO,HO.$$

Cette réaction se produit à une température beaucoup plus basse, si l'on ajoute à l'eau une certaine quantité d'un sel de cuivre, sulfate ou azotate. Cette influence est surtout manifeste pour l'arséniate de cuivre



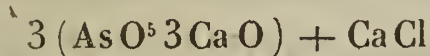
$$AsO^5\,3CuO,4HO,$$

qui ne se transforme en olivénite dans l'eau qu'avec une extrême difficulté, même à 200°. En présence d'une dissolution un peu concentrée de nitrate de cuivre la transformation commence un peu au-dessus de 100° et l'on obtient des cristaux bien définis d'*olivénite* :



$$AsO^5 4CuO, HO.$$

Si l'on fait agir sur certains phosphates ou arséniates une dissolution de chlorure de même métal, on peut obtenir des chlorophosphates et des chlorarséniates. J'ai pu obtenir ainsi, en employant le phosphate de chaux insoluble et le chlorure de calcium en dissolution, l'apatite en petits cristaux dont la forme peut être facilement appréciée sous le microscope. L'arséniate de chaux, dans les mêmes circonstances, a donné un composé correspondant dont la formule est



$$3(AsO^5 3CaO) + CaCl$$

et qui a même forme que l'apatite.

IV. Les phosphates insolubles de chaux et de magnésie par exemple, et les arséniates de même base, mis en digestion avec des dissolutions salines (azotates ou sulfates), donnent également des produits cristallisés dont la composition varie avec la température de l'expérience.

Vers 70° le phosphate de chaux $PhO^5 2CaO, HO$ et l'azotate de cuivre donnent le phosphate bleu



$$PhO^5 3CuO, 3HO\ ;$$

un peu au-dessus de 100° on obtient la *libethénite*

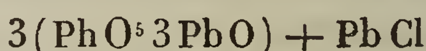


$$PhO^5 4CuO, HO.$$

On pouvait s'attendre à ce résultat d'après ce qui vient d'être dit plus haut sur l'action que l'eau et les dissolutions salines exercent sur les phosphates.

L'arséniate de chaux et l'azotate de cuivre donnent les composés correspondants dans les mêmes circonstances.

Les dissolutions des chlorures métalliques agissent également sur les phosphates ou arséniates de chaux. Ainsi, si l'on chauffe vers 100° une dissolution de chlorure de plomb avec du phosphate de chaux $PhO^5 2CaO, HO$, la liqueur devient très-fortement acide, et il commence à se produire du chlorophosphate de plomb



$$3(PhO^5 3PbO) + PbCl$$

qui malheureusement est toujours mélangé de chlorophosphate de chaux, qui prend aussi naissance quand on chauffe à une température plus élevée pour achever la transformation.

V. J'ai obtenu des phosphates doubles cristallisés en mélangeant la dissolution acide de l'un des phosphates avec un sel de l'autre base. Je citerai comme exemple la production de la chalcolite $2PhO^5(U^2O^3)^4, 2CuO + 16HO$, que l'on obtient en mélangeant du phosphate acide de cuivre et de l'azotate d'urane.

Je n'ai indiqué que les méthodes qui présentent quelque généralité dans leur application; il en est d'autres plus particulières qui seront exposées à côté des produits qu'elles peuvent servir à obtenir.

II. — Phosphates et arséniates obtenus par l'application des méthodes précédentes.

Phosphates et chlorophosphates de chaux.

J'ai obtenu deux phosphates de chaux qui ne diffèrent entre eux que par la quantité d'eau d'hydratation qu'ils contiennent. Ils sont représentés par les formules suivantes :



$$PhO^5 2CaO, HO + 4HO \quad \text{et} \quad PhO^5 2CaO, HO.$$

Le premier s'obtient en faisant digérer pendant plu-

sieurs jours, à la température ordinaire, de l'acide phosphorique avec du carbonate de chaux en poudre; on obtient ainsi une poussière cristalline. Si on emploie des morceaux de craie, ils se recouvrent lentement de petites lamelles, qui sont malheureusement trop minces pour qu'on en puisse facilement déterminer la forme. Ce phosphate existe dans la nature : il a été récemment trouvé dans le bois du *Tectona grandis*, arbre connu sous le nom de Djati dans l'archipel de l'Inde, où il est renommé comme excellent bois de construction. M. Bles (1) a en effet analysé une sécrétion blanchâtre et cristalline très-fréquente dans ce bois, à laquelle il assigne la formule que j'ai trouvée pour le phosphate préparé à froid.

Si la digestion du carbonate de chaux avec l'acide phosphorique s'opère à 100° on obtient le phosphate



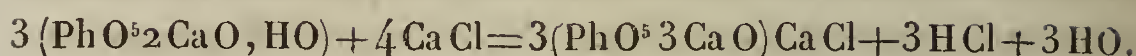
$$PhO^5 2CaO, HO;$$

mais il vaut mieux le préparer en filtrant la liqueur acide qui a séjourné sur le carbonate et la chauffant ensuite vers 100°. Il se dépose alors sous forme de petits cristaux très-brillants. Il est bien évident que l'on peut remplacer l'acide phosphorique par le phosphate acide de chaux. Il se produit également quand on fait bouillir une dissolution de phosphate de chaux avec du chlorure de calcium.

J'espérais pouvoir obtenir l'*apatite* en chauffant à une température suffisamment élevée un mélange de phosphate acide de chaux et de chlorure de calcium. Je n'ai jamais obtenu que le phosphate de chaux $PhO^5 2CaO, HO$. Mais si l'on remplace le phosphate acide de chaux par le phosphate insoluble, en présence du chlorure et sous l'influence d'une température de 250°, la transformation en apatite s'effectue, sinon complétement, du moins de manière à ne laisser aucun doute sur la possibilité de la réaction. La dissolution de chlorure de calcium devient alors très-fortement

(1) Bareswill, *Répertoire de Chimie appliquée*, mars 1860.

acide, comme le montre la formule suivante :



$$3(PhO^5 2CaO, HO) + 4CaCl = 3(PhO^5 3CaO)CaCl + 3HCl + 3HO.$$

Le produit ainsi obtenu est une poudre très-ténue, que l'examen microscopique montre formée d'une multitude de prismes hexagonaux réguliers comme ceux de l'apatite naturelle.

La méthode employée pour l'analyse de ces phosphates est très-simple. On en calcine d'abord un poids donné pour en déterminer l'eau, puis on dissout le résidu dans l'acide nitrique étendu. On ajoute à la liqueur de l'acétate d'ammoniaque, puis de l'oxalate d'ammoniaque qui précipite alors la chaux à l'état d'oxalate de chaux parfaitement insoluble dans l'acide acétique. Le précipité recueilli sur un filtre est lavé avec soin, puis calciné au bon rouge. On détermine ainsi le poids de la chaux contenu dans le phosphate. On doit vérifier que cette chaux se dissout complétement dans le nitrate d'ammoniaque. On s'assure ainsi que la chaux est bien exempte d'acide phosphorique. Quant à cet acide, il a été dosé par différence. Pour analyser l'apatite, on a commencé par la chauffer au rouge pour déterminer l'eau, on a dissous ensuite le résidu dans l'acide nitrique étendu à la température ordinaire. Le chlore a été précipité par l'azotate d'argent et dosé à l'état de chlorure. On a dosé la chaux comme précédemment, après avoir éliminé l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique.

Phosphate de chaux préparé à froid... $PhO^5 2CaO, HO + 4HO$.

	Trouvé.			Calculé.
Eau................	25,5	25,5	5HO..	26,0
Chaux...............	33,5	»	2CaO..	32,3
Ac. phosphorique (p. d.).	41,0	»	PhO^5..	41,7
	100,0			100,0

Le petit excès de chaux provient de ce que la matière contenait un peu de carbonate non altéré. La présence de ce carbonate explique tout naturellement la perte en eau.

Phosphate préparé à 100°... $PhO^5 2CaO, HO$.

	Trouvé.			Calculé.
Eau..................	6,7	6,5	HO...	6,5
Chaux................	39,3	»	2CaO.	40,8
Ac. phosphorique (p. d.).	54,0	»	PhO^5..	52,7
	100,0			100,0

Chlorophosphate de chaux... $3(PhO^5 3CaO), CaCl$.

			Calculé.
Eau..................	1,1		
Chlore...............	5,9	Cl......	6,7
Chaux................	52,3	CaO....	53,4
Ac. phosphorique.....	»	PhO^5...	»

La petite quantité d'eau trouvée tient en partie à l'état de division de la matière, qui la rend hygrométrique, en partie à ce que la transformation n'a pas été complète, comme le démontre le poids un peu trop faible du chlore et de la chaux.

Arséniates de chaux et chlorarséniates de chaux.

On peut préparer trois arséniates différant seulement par leur eau d'hydratation. Le premier se forme par la digestion prolongée du carbonate de chaux avec une dissolution d'acide arsénique à la température ordinaire. Sa formule est $AsO^5 2CaO, 4HO$. Sa composition est donc celle de l'haidingérite. Il se présente sous la forme de cristaux microscopiques mamelonnés qui ont toute l'apparence des cristaux naturels.

Le second s'obtient en cristaux bien nets en chauffant vers 70° la dissolution acide où s'est formé le premier. Il a pour formule



$$AsO^5 2CaO, 3HO.$$

On obtient le troisième en chauffant dans l'eau pure les deux premiers à une température de 100° au moins. Sa formule est



$$AsO^5 2CaO, HO.$$

Il correspond donc au phosphate de chaux formé dans les mêmes circonstances.

Les arséniates de chaux cristallisés peuvent encore s'obtenir dans d'autres circonstances. Il suffit, par exemple, de saturer imparfaitement une dissolution d'arséniate de chaux dissous dans un acide quelconque, pour voir au bout de quelques instants se former dans la liqueur des petits cristaux d'arséniate de chaux contenant sans doute une quantité d'eau d'hydratation variable avec la température de l'expérience, d'après ce que j'ai dit de l'influence de cette température. Je me propose de rechercher s'il n'est pas possible d'obtenir par cette méthode la *pharmacolite* ou arséniate de chaux à 6 équivalents d'eau, en opérant à une basse température, au-dessous de 0° par exemple. Cette méthode paraît d'ailleurs, d'après quelques expériences tentées dans cette voie, s'appliquer à la production des phosphates. Il sera donc intéressant de rechercher si elle ne permet pas de reproduire des matières différentes de celles que j'ai obtenues jusqu'ici.

L'arséniate de chaux ($AsO^5 2CaO, HO$), chauffé à 250° dans un tube fermé à la lampe avec une dissolution de chlorure de calcium, s'est transformé en un chlorarséniate analogue à l'apatite, et qu'on pourrait appeler *apatite arséniée*. La réaction qui rend compte de cette transforma-

tion est la suivante :



$$3(AsO^5 2CaO, HO) + 4CaCl = 3(AsO^5 3CaO)CaCl + 3HCl.$$

Les petits cristaux ainsi obtenus sont des prismes hexagonaux et réguliers. Ils ont donc la forme de l'apatite ordinaire. Je dois dire toutefois que la formule déduite de l'analyse de ces cristaux ne m'aurait pas permis d'admettre d'une manière définitive l'existence de l'apatite arséniée, si je n'avais reproduit cette substance dans un état de pureté parfaite en chauffant dans un creuset de porcelaine l'arséniate de chaux mélangé à un excès de chlorure de calcium. Comme on le voit, la méthode employée n'est autre que celle qui a été indiquée par MM. Sainte-Claire Deville et Caron pour la préparation des chlorophosphates. Elle peut donc également s'appliquer aux composés correspondants de l'arsenic (1).

Arséniate de chaux préparé à froid... $AsO^5 2CaO, 4HO$.

	Trouvé.		Calculé.
Eau.................	16,6	$4HO$..	17,3
Chaux...............	28,7	$2CaO$..	26,9
Ac. arsénique (p. d.)....	54,7	AsO^5..	55,8
	100,0		100,0

La matière contient toujours du carbonate de chaux dont la présence explique la différence entre le résultat trouvé et la théorie.

Arséniate de chaux préparé à 70°. . $AsO^5 2CaO, 3HO$.

	Trouvé.		Calculé.
Eau.................	13,4	HO.......	12,9
Chaux...............	28,0	CaO......	26,8
Acide arsénique......	58,6 (p. d.).	AsO^5(p.d.).	60,3
	100,0		100,0

(1) L'analyse de ces divers arséniates se fait exactement de la même

Arséniate de chaux préparé à 100° et au-dessus. $AsO^5 2CaO, HO$.

On s'est contenté de déterminer l'eau d'hydratation. On avait constaté que les deux précédents chauffés dans l'eau pure ne lui avaient cédé ni chaux ni acide arsénique.

Eau...... 5,2 La formule donne $HO = 4,9$

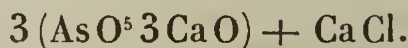
Chlorarséniate de chaux préparé par voie humide.



$$3(AsO^5 3CaO) + CaCl.$$

	Trouvé.		Calculé.
Chlore...............	3,5	Cl.....	5,4
Chaux...............	40,9	$10CaO$..	42,6
Acide arsénique.......	»	$3AsO^5$..	»

Chlorarséniate de chaux préparé par voie sèche.

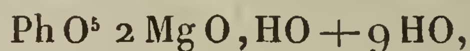


$$3(AsO^5 3CaO) + CaCl.$$

Chlore...............	5,2	Cl.....	5,4
Chaux...............	40,6	$10CaO$..	42,6
Acide arsénique.......	»	$3AsO^5$..	»

Phosphates de magnésie.

J'ai préparé trois phosphates de magnésie qui ont pour formules

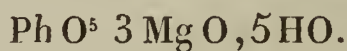


$$PhO^5 2MgO, HO + 9HO,$$



$$PhO^5 2MgO, HO + 6HO,$$

et



$$PhO^5 3MgO, 5HO.$$

Si l'on ajoute peu à peu du carbonate de magnésie à une dissolution d'acide phosphorique, il se produit d'abord un

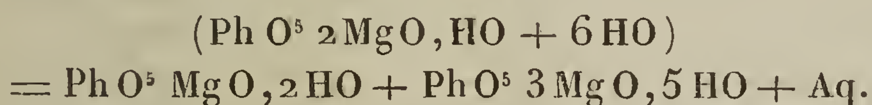
---

manière que celle des phosphates : il est donc inutile d'en exposer ici la marche. L'acide arsénique a été également dosé par différence.

vif dégagement d'acide carbonique, puis on voit le carbonate s'attaquer avec lenteur. On abandonne alors le liquide au repos, en y laissant le carbonate non dissous, et au bout de quelques jours on le voit se transformer en petits cristaux identiques à ceux qui se déposent en notable quantité dans la masse liquide. On obtient ainsi le phosphate à 10 équivalents d'eau.

La liqueur filtrée et évaporée vers 100° donne de petits cristaux très-brillants de phosphate de magnésie à 7 équivalents d'eau. On obtient ce phosphate en plus grande quantité en faisant bouillir la dissolution de phosphate acide de magnésie avec du carbonate. La forme de ces grains cristallins paraît appartenir au 6e système, autant du moins qu'on en peut juger par l'examen microscopique.

Cette matière, chauffée vers 120° en présence de l'eau, se transforme en phosphate acide de magnésie soluble et en phosphate insoluble à 3 équivalents de magnésie. C'est ainsi que l'on prépare le phosphate $PhO^5\,3MgO,5HO$. La réaction qui se produit dans cette circonstance est exprimée par la formule



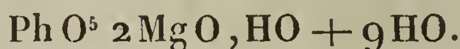
$$(PhO^5\,2MgO,HO + 6HO)$$
$$= PhO^5\,MgO,2HO + PhO^5\,3MgO,5HO + Aq.$$

Il est probable qu'à une température plus élevée on obtiendrait d'autres combinaisons moins hydratées, mais je n'ai pas fait de recherches dans ce sens : j'ai seulement essayé de reproduire la wagnérite en chauffant le phosphate à 2 équivalents de magnésie $(PhO^5\,2MgO,HO + 6HO)$ avec une dissolution de chlorure de magnésium ; mais je n'ai jamais obtenu que le phosphate tribasique de magnésie parfaitement exempt de chlore.

On a fait l'analyse des phosphates de magnésie de la manière suivante : L'eau est déterminée par la perte de poids qu'éprouve le phosphate quand on le calcine. Le résidu est attaqué par un mélange de carbonates de potasse et de soude,

qui le transforme en phosphate alcalin soluble et en magnésie insoluble que l'on sépare par des lavages à l'eau chaude.

Phosphate de magnésie préparé à froid.



$$PhO^5\,2MgO, HO + 9HO.$$

Eau.................	45,5
La théorie indique	HO=44,5

Il est suffisant de doser l'eau ; en effet, si l'on fait chauffer ce phosphate dans l'eau bouillante, il se transforme dans le produit suivant sans céder à l'eau ni acide phosphorique ni magnésie.

Phosphate de magnésie préparé vers 100°.



$$PhO^5\,2MgO, HO + 6HO.$$

	Trouvé.			
Eau................	36,0	37,0	7HO.....	36,0
Magnésie............	23,3	22,5	2MgO....	22,3
Ac. phosphorique (p. d.)	40,7	40,5	$2PhO^5$...	41,7
	100,0	100,0		100,0

On a d'ailleurs vérifié la composition de ce phosphate en le dissolvant dans l'acide nitrique et le précipitant ensuite par l'ammoniaque à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Il n'est plus resté dans la liqueur que la petite quantité de ce phosphate que les dissolutions ammoniacales peuvent retenir, ce que l'on voit en ajoutant du phosphate de soude ; il y a production d'un très-léger précipité. On avait constaté à l'avance sur une portion de la liqueur qu'elle ne contenait plus d'acide phosphorique précipitable par la magnésie.

Phosphate tribasique de magnésie.. $PhO^5 3MgO, 5HO$.

			Calculé.
Eau....................	25,6	5HO.....	25,3
Magnésie..............	35,2	3MgO ...	34,4
Ac. phosphorique (p. d.).	39,2	PhO^5.....	50,3
	100,0		100,0

Phosphates de manganèse.

La dissolution d'acide phosphorique qui a séjourné sur le carbonate de manganèse donne, quand on la chauffe vers 70°, un produit parfaitement cristallisé qui a pour formule



$$PhO^5 2MnO, HO + 6HO.$$

Ce corps ne s'obtient malheureusement qu'en petite quantité par ce moyen ; aussi pour le préparer en quantité notable, afin de pouvoir étudier l'action que l'eau et les dissolutions salines exercent sur lui, j'ai employé le procédé suivant : On ajoute à la liqueur acide assez d'alcool pour que le liquide se trouble, et on laisse reposer le mélange ; au bout de quelque temps les parois du flacon se tapissent de cristaux qui ont souvent plusieurs millimètres de côté ; on les détache au moyen d'une baguette de verre, et on les sépare du liquide en excès par des lavages à l'eau froide, qui ne les altère pas.

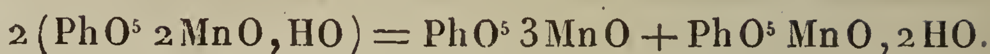
Ces mêmes cristaux, chauffés dans l'eau à 100°, se transforment rapidement en un phosphate plus basique :



$$PhO^5 3MnO, 3HO.$$

L'eau devient fortement acide et contient en dissolution de l'acide phosphorique et du manganèse. On peut expliquer ce dédoublement par la formule suivante, en ne

tenant pas compte de l'eau d'hydratation :



$$2(PhO^5\,2MnO,HO) = PhO^5\,3MnO + PhO^5\,MnO,2HO.$$

Ce phosphate tribasique se forme même au-dessous de l'ébullition ; il persiste au moins jusqu'à 140 ou 150° ; mais à une température de 250° il se transforme en phosphate à un seul équivalent d'eau



$$PhO^5\,3MnO,HO.$$

On peut encore obtenir le phosphate à 3 équivalents d'eau sous forme de petits grains cristallins très-brillants en faisant bouillir une dissolution d'acide phosphorique en excès avec du carbonate de manganèse pur.

J'ai essayé l'action des dissolutions de chlorure de manganèse à une température élevée sur les phosphates de manganèse : le résultat a été le même que pour les phosphates de magnésie, c'est-à-dire que l'on n'a obtenu que des phosphates de la forme $PhO^5\,3MO$. Cette impossibilité de produire un chlorophosphate se retrouve pour tous les phosphates qui passent facilemeut sous l'influence de l'eau de la forme $PhO^5\,2RO,HO$ à la forme $PhO^5\,3RO$; ceux que l'eau n'altère à aucune température peuvent au contraire se tranformer en chlorophosphates. Nous en avons vu un exemple pour le phosphate de chaux $PhO^5\,2CaO,HO$; nous en retrouverons un autre à propos du phosphate de plomb $PhO^3\,2PbO,HO$.

On s'est servi pour séparer l'acide phosphorique du manganèse de la méthode employée par M. Damour dans ses analyses d'hureaulite (1). Elle consiste à attaquer le phosphate par le carbonate de soude. Le produit de l'attaque lavé à l'eau chaude donne l'oxyde de manganèse, que l'on peut calciner et peser. On déduit de son poids celui du

---

(1) *Annales des Mines*, t. V, 1854.

protoxyde de manganèse. L'acide phosphorique est dosé par différence, l'eau ayant été déterminée par la perte de poids que le phosphate éprouve quand on le calcine.

Phosphate préparé à 70°... $PhO^5 2MnO, HO + 6HO$.

	Trouvé.		Calculé.	
Eau................	30,8	30,9	7 HO....	30,4
Protoxyde de manganèse.	33,4	»	2 MnO. .	34,8
Ac. phosphorique (p. d.).	35,8	»	PhO⁵....	34,8
	100,0			100,0

Phosphate préparé entre 100 *et* 140°... $PhO^5 3MnO, 3HO$.

	Trouvé.			Calculé.	
Eau............	13,1	13,3	13,3	3 HO...	13,0
Protoxyde de manganèse.......	53,5	52,8	»	3 MnO...	52,1
Ac. phosphorique (p. d.).......	33,4	33,9	»	PhO⁵...	34,9
	100,0	100,0			100,0

Phosphate préparé vers 250°... $PhO^5 3MnO, HO$.

On n'a déterminé que l'eau d'hydratation.

	Trouvé.		Calculé.
Eau......	5,3	HO......	4,7

Ce sel étant préparé en chauffant le phosphate

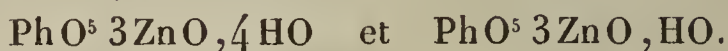


$PhO^5 3MnO, 3HO$

dans l'eau distillée, vers 250°, il suffisait de constater que cette eau n'avait rien dissous pour connaître la composition du sel, à l'eau d'hydratation près.

Phosphates de zinc.

J'ai préparé deux phosphates de zinc qui ont pour formules



$$PhO^5\,3ZnO,4HO \quad \text{et} \quad PhO^5\,3ZnO,HO.$$

On obtient facilement le premier phosphate en faisant bouillir une dissolution d'acide phosphorique qui a séjourné sur du carbonate de zinc. Il se dépose sous forme de paillettes nacrées très-brillantes. On prépare le second en chauffant vers 250° la dissolution de phosphate acide qui à 100° donne le sel précédent.

L'analyse de ces sels s'effectue de la manière suivante : On prend un poids déterminé de phosphate que l'on calcine pour déterminer l'eau, puis on dissout le résidu dans l'acide nitrique, on sature ensuite avec l'ammoniaque, et on en ajoute en assez grande quantité pour redissoudre tout le précipité. La liqueur est traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, le zinc se précipite à l'état de sulfure que l'on transforme ensuite en sulfate. C'est à cet état que le zinc est pesé; l'acide phosphorique est dosé par différence. Je donne ici les résultats de plusieurs analyses :

$PhO^5\,3ZnO,4HO$ *préparé à* 100°.

				Calculé.
Eau	15,1	15,1	4HO	15,5
Oxyde de zinc	53,2	54,6	3ZnO	53,2
Ac. phosphorique (p. d.)	31,7	30,3	PhO^5	31,3
	100,0	100,0		100,0

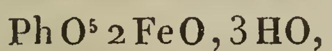
$PhO^5\,3ZnO,HO$ *préparé à* 250°.

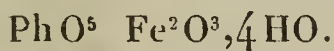
	Trouvé.		Calculé.
Eau	5,0	HO	4,4

Phosphates de fer et de cobalt.

Je passerai rapidement sur ce sujet, qui mériterait cependant une étude approfondie, surtout si on y réunissait l'examen des arséniates correspondants. J'y reviendrai dans un autre Mémoire, en complétant l'étude générale des phosphates et des arséniates.

Les phosphates de fer que j'ai préparés sont représentés par les formules :


$$PhO^5\,2FeO,3HO,$$

$$PhO^5\,3FeO,\ HO,$$

$$PhO^5\ Fe^2O^3,4HO.$$

Le premier s'obtient en faisant bouillir de l'acide phosphorique avec du fer métallique; il se précipite au bout d'un certain temps de petites aiguilles parfaitement incolores, qui bleuissent un peu à l'air. On l'obtient également en faisant bouillir une dissolution de sulfate de fer avec du phosphate de magnésie préparé à froid.

Le second a été préparé en chauffant le premier avec de l'eau à la température de 250°; il est d'un vert foncé, et est formé de petits grains cristallins.

On obtient le troisième en laissant exposée à l'air la dissolution de phosphate acide de fer dans laquelle se sont produits les cristaux du phosphate à 2 équivalents. Il se dépose contre les parois du vase une matière mamelonnée à peu près blanche, offrant au microscope des traces bien évidentes de cristallisation.

On fait l'analyse de ces divers phosphates de la manière suivante (1). Le résidu a été traité par un mélange de carbonates de potasse et de soude, on a pesé l'oxyde de fer ob-

(1) La matière a été calcinée au rouge pour déterminer l'eau. Les deux premiers phosphates doivent être chauffés dans une flamme réductrice; le troisième a été calciné dans un moufle.

tenu, l'acide phosphorique a été déduit par différence.



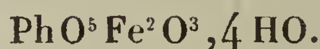
$PhO^5 2FeO, HO + 2HO.$

	Trouvé.		Calculé,
Eau.....................	17,0	3HO...	15,8
Protoxyde de fer...........	41,5	2FeO...	42,1
Acide phosphorique (p. d.)..	41,5	PhO⁵...	42,1
	100,0		100,0



$PhO^5 3FeO, HO.$

	Trouvé.		Calculé.
Eau.....................	5,0	HO....	4,7
Protoxyde de fer..........	57,2	3FeO...	57,2
Acide phosphorique (p. d.)..	38,8	PhO^5...	39,1
	100,0		100,0

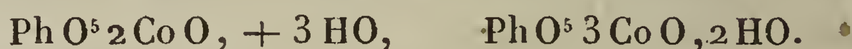


$PhO^5 Fe^2O^3, 4HO.$

	Trouvé.		Calculé.
Eau.....................	19,3	4HO...	19,1
Sesquioxyde de fer........	44,0	Fe^2O^3..	42,5
Acide phosphorique (p. d.)..	36,7	PhO^5...	38,4
	100,0		100,0

Phosphates de cobalt.

J'indique ici deux phosphates de cobalt dont les formules sont :



$PhO^5 2CoO, + 3HO, \quad PhO^5 3CoO, 2HO.$

On les a obtenus de la façon suivante. On fait bouillir la dissolution de phosphate acide de cobalt obtenu en faisant digérer de l'acide phosphorique avec du carbonate de cobalt. On l'obtient également en portant à l'ébullition une dissolution de phosphate acide de chaux et d'un sel de cobalt.

Le second est le produit de la décomposition par l'eau surchauffée à la température de 250°. On peut aussi le préparer en faisant chauffer dans des tubes fermés du phosphate de chaux $PhO^5 2CaO, HO$ avec une dissolution d'azotate de cobalt.

On a effectué leur analyse de la manière suivante. La calcination du produit donne l'eau qu'ils contiennent. On reprend le résidu par l'acide nitrique, et l'on ajoute ensuite à la liqueur assez d'ammoniaque pour redissoudre tout le phosphate que l'addition d'une petite quantité d'ammoniaque précipite d'abord; on y ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque; le sulfure de cobalt se précipite, on le transforme en sulfate de cobalt que l'on pèse après l'avoir calciné.



$$PhO^5 2CoO, HO + 3HO.$$

	Trouvé.		Calculé.
Eau.....................	20,0	4HO....	19,5
Oxyde de cobalt...........	40,9	2CoO...	41,3
Acide phosphorique (p. d.)..	39,1	PhO^5....	39,2
	100,0		100,0

	Trouvé.		Calculé.
Eau.....................	8,8	2HO....	8,8
Oxyde de cobalt...........	54,8	3CoO...	55,8
Acide phosphorique (p. d.)..	36,4	PhO^5....	35,4
	100,0		100,0

Phosphates de cuivre.

L'acide phosphorique dilué, mis en présence du carbonate de cuivre, donne naissance à un liquide bleu que l'on chauffe à 70°. Il se forme alors une matière cristalline d'une belle couleur bleue, dont la composition est représentée par la formule



$$PhO^5 3CuO, 3HO.$$

Ce phosphate, chauffé dans des tubes scellés à la lampe avec de l'eau pure, se transforme en cristaux octaédriques, identiques pour la forme et la composition avec les cristaux naturels de libethénite $PhO^5 4CuO, HO$; l'eau enlève au sel primitif une partie de son acide, mais ne dissout pas trace de cuivre; on peut donc représenter la réaction par la formule



$$4(PhO^5 3CuO, 3HO) = PhO^5 3HO + 3(PhO^5 4CuO, HO) + 3HO.$$

Cette transformation est plus rapide et s'effectue même vers 100° au contact des dissolutions de sulfate et d'azotate de cuivre, mais même dans ce cas il convient de chauffer rapidement la matière vers 150° si l'on veut obtenir de beaux cristaux de libethénite. Le chlorure de cuivre agit de la même manière que les dissolutions précédentes, mais seulement vers 200°; toutefois la transformation est complète et la libethénite obtenue ne retient pas trace de chlore. Puisque le chlorure de cuivre donne de la stabilité au phosphate bleu, on peut se demander s'il ne forme pas avec lui une combinaison analogue à l'apatite qu'une température suffisamment élevée pourrait détruire; l'expérience démontre qu'il n'en est rien : le phosphate bleu, chauffé en présence du chlorure de cuivre, à une température quelconque, mais inférieure, bien entendu, à celle de sa transformation, ne retient jamais de chlorure.

On obtient également le phosphate bleu et la libethénite en faisant réagir l'azotate de cuivre sur le phosphate de chaux ($PhO^5 2CaO, HO$). Le premier se forme au-dessous de 100°, au-dessus c'est la libethénite qui se produit. Le phosphate bleu obtenu par cette méthode contient toujours un peu de chaux, qu'une digestion très-prolongée ne peut lui enlever complétement. Il vaut donc mieux employer le premier mode de préparation, qui le donne parfaitement pur.

On pouvait espérer que l'eau ou les dissolutions salines transformeraient, à une température suffisamment élevée, la libethénite en phosphates plus basiques encore (il en existe plusieurs qui sont bien définis dans la nature); mais les expériences ont été complétement négatives. J'ai chauffé des cristaux de cette matière avec de l'eau, puis avec des dissolutions de sulfate de cuivre ou d'azotate de cuivre, à la température de 250° environ, ils n'ont éprouvé aucun changement; seulement, quand je me suis servi du sulfate de cuivre, j'ai constaté la transformation de ce sel en sulfate quadribasique, qui s'est déposé dans le tube sous forme de petits cristaux d'un beau vert. Cette intéressante réaction avait déjà été observée. M. Friedel, dans une communication faite l'année dernière à la Société Chimique de Paris, a montré que ce sulfate n'était autre que le sous-sulfate de cuivre naturel ($SO^3 4CuO, 3HO$), qui est connu sous le nom de *brochantite*.

L'analyse des phosphates de cuivre ne présente aucune difficulté. On calcine la matière pour doser l'eau, et l'on dissout le résidu dans l'acide nitrique étendu. On verse dans la liqueur obtenue assez d'ammoniaque pour redissoudre le précipité de phosphate de cuivre qui s'est d'abord formé, et l'on traite ensuite par l'hydrogène sulfuré qui précipite le cuivre à l'état de sulfure. Ce précipité est lavé avec soin, on le transforme ensuite en oxyde. L'acide phosphorique est dosé par différence. Quand le phosphate contient un peu de chaux, l'ammoniaque détermine un petit précipité de phosphate de chaux insoluble dans un excès de réactif et que l'on sépare par filtration.

Je donne le résultat de quelques analyses :

Phosphate bleu... $PhO^5\,3CuO,3HO$.

	Trouvé.			Calculé.
Eau.................	12,1	12,5	3 HO..	12,3
Oxyde de cuivre..... ..	53,7	54,1	3 CuO.	54,7
Ac. phosphorique (p. d.).	34,2	»	PhO⁵..	33,0
	100,0	100,0		100,0

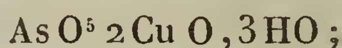
Libethénite .. $PhO^5\,4CuO,HO$.

	Trouvé.			Calculé.
Eau.................	4,6	4,9	HO...	3,7
Oxyde de cuivre.......	64,8	66,2	4 CuO.	66,4
Ac. phosphorique (p. d.).	30,6	28,9	PhO⁵..	29,9
	100,0	100,0		100,0

Arséniates de cuivre.

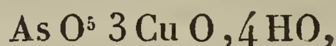
J'ai obtenu trois arséniates de cuivre.

Le premier a pour formule



$$AsO^5\,2CuO,3HO;$$

il s'obtient en évaporant à 70° la dissolution d'acide arsénique qui a séjourné sur du carbonate de cuivre; il est sous forme de petites paillettes d'aspect nacré; sa couleur est bleu très-pâle. On a préparé le second, dont la formule est



$$AsO^5\,3CuO,4HO,$$

en faisant réagir de l'azotate de cuivre sur de l'arséniate de chaux à une température de 50 ou 60°. C'est une matière bleue, amorphe, que je ne mentionne ici que parce qu'il permet d'obtenir le troisième phosphate, l'*olivénite*, quand on le chauffe avec de l'eau pure ou mieux avec une dissolution d'azotate de cuivre. On produit ainsi l'arséniate

$AsO^5\,4CuO,HO$ en petits octaèdres de couleur olive, identiques avec les cristaux naturels.

L'analyse des arséniates de cuivre s'effectue comme celle des phosphates; l'acide arsénique a été également dosé par différence.

Arséniate nacré blanc-bleuâtre... $AsO^5\,2CuO,3HO$.

	Trouvé.		Calculé.
Eau	12,5	3HO....	12,4
Oxyde de cuivre.......	36,8	2CuO...	35,8
Acide arsénique (p. d.)..	50,7	AsO^5....	51,8
	100,0		100,0

Arséniate bleu .. $AsO^5\,3CuO,4HO$.

	Trouvé.		Calculé.
Eau	14,8	4HO....	13,2
Oxyde de cuivre.......	43,0	3CuO...	44,4
Acide arsénique (p. d.)..	42,2	AsO^5....	42,4
	100,0		100,0

Arséniate vert (Olivénite)... $AsO^5\,4CuO,HO$.

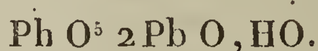
	Trouvé.		Calculé.
Eau	4,0	HO.....	3,1
Oxyde de cuivre.......	55,9	4CuO...	56,4
Acide arsénique (p. d.)..	40,1	AsO^5....	40,5
	100,0		100,0

Phosphate et chlorophosphate de plomb.

Je m'étais surtout proposé de reproduire le chlorophosphate de plomb. J'ai dit dans la première partie de ce Mémoire comment on pouvait obtenir cette matière en mettant

du phosphate de chaux ($PhO^5\,2CaO,HO$) en digestion avec une dissolution de chlorure de plomb. Vers 100°, la liqueur devient déjà fortement acide, mais le chlorophosphate de plomb qui se forme est mélangé d'apatite. Pour l'avoir pur, j'ai eu recours au procédé suivant. J'ai chauffé vers 250°, avec une dissolution de chlorure de plomb, du pyrophosphate de plomb préparé en précipitant de l'azotate de plomb par le pyrophosphate de soude. J'ai obtenu une poudre très-ténue, dont la composition se rapproche beaucoup de celle du plomb phosphaté vert, mais dont il est très-difficile d'apprécier la forme, même au microscope. J'ai également étudié l'action de l'eau seule et des dissolutions d'azotate de plomb sur le pyrophosphate de plomb.

L'eau l'a transformé en aiguilles cristallines, dont la composition est représentée par la formule



$$PhO^5\,2PbO,HO.$$

Avec l'azotate de plomb il s'est formé des cristaux beaucoup plus nets, mais qui contiennent une notable quantité de nitrate de plomb. On prépare probablement ainsi un nitrophosphate de plomb analogue à celui que M. Damour a obtenu en mettant une lame de plomb dans une dissolution nitrique de phosphate de plomb. Je ne voudrais toutefois pas l'affirmer, car je n'ai pas fait l'analyse de ce sel.

Pour obtenir la composition du phosphate de plomb, on a d'abord déterminé l'eau par la calcination, puis on a dissous le phosphate sec dans l'acide nitrique, et la liqueur très-étendue a été traitée par l'hydrogène sulfuré; on a transformé ensuite le sulfure de plomb en sulfate dont le poids a permis de connaître la quantité d'oxyde de plomb contenu dans la matière.

On a trouvé ainsi :



$$PhO^5\,2PbO,HO.$$

	Trouvé.			Calculé.
Eau.................	3,3	3,4	3,4	2,9
Oxyde de plomb.......	71,6	71,5	71,4	73,8
Ac. phosphorique (p. d.).	25,1	25,1	25,2	23,3
	100,0	100,0	100,0	100,0

On remarquera que la proportion de plomb trouvée est un peu faible : aussi ai-je tenu à répéter l'analyse, pour m'assurer que cette différence ne provenait pas d'une erreur d'expérience. La concordance des trois analyses ne permet pas de s'arrêter à cette supposition ; mais toutefois l'écart, que je ne puis expliquer, n'est pas assez grand pour faire admettre une formule autre que celle que je propose.

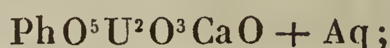
L'analyse du chlorophosphate a été faite de la manière suivante. Le sel a été dissous à froid dans l'acide nitrique étendu; en ajoutant à la dissolution de l'azotate d'argent, on a obtenu du chlorure d'argent que l'on a recueilli sur un filtre, puis lavé et pesé. La liqueur filtrée contenait tout le plomb et l'excès d'argent ; on a éliminé ce dernier par l'acide chlorhydrique, en ayant soin d'ajouter à la liqueur assez d'eau pour empêcher la précipitation du plomb. On filtre de nouveau et, après avoir concentré, on ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter le plomb à l'état de sulfate de plomb qu'on lave à l'eau alcoolisée.

	Trouvé.		Calculé.
Chlore.................	2,8	Cl......	2,6
Oxyde de plomb.........	80,5	$10\,PbO$..	82,2
Ac. phosphorique (p. d.)..	»	$3\,PhO^5$..	»

Phosphates doubles d'urane et de chaux.

En mélangeant des dissolutions concentrées de phosphate acide de chaux et d'azotate d'urane, on obtient au bout de quelques instants un abondant dépôt de croûtes cristallines

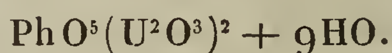
de couleur jaune-citron, formées par un phosphate double d'urane et de chaux, contenant une quantité d'eau de cristallisation variable avec la température de l'expérience. La composition de ce phosphate est représentée par la formule



$$PhO^5U^2O^3CaO + Aq;$$

il diffère donc par sa composition de l'uranite, qu'il m'a été impossible de reproduire jusqu'ici, malgré les essais nombreux que j'ai tentés dans diverses directions.

Si l'on maintient le mélange des dissolutions à une température de 50 à 60°, le phosphate de chaux étant en excès, il se dépose un phosphate double à 5 équivalents d'eau. A 100°, ou plutôt en faisant bouillir les liqueurs, on obtient un sel qui ne contient plus que 4 équivalents d'eau; et enfin si l'on chauffe le mélange à 250° dans des tubes fermés, le sel obtenu contient 3 équivalents d'eau. Si l'on mettait de l'azotate d'urane en excès, on obtiendrait un phosphate d'urane simple, qui se déposerait également sous forme de croûtes cristallines de couleur jaune un peu plus foncée que celle des phosphates doubles. A la température de 50 à 60°, on obtient ainsi un phosphate qui a pour formule



$$PhO^5(U^2O^3)^2 + 9HO.$$

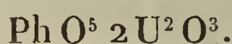
J'ai essayé l'action de l'eau pure sur les phosphates doubles, pensant enlever de l'acide phosphorique et préparer l'*uranite*. L'expérience a donné un résultat négatif; l'eau du tube est restée parfaitement neutre au papier de tournesol, et la composition du phosphate est restée identique, à l'eau d'hydratation près.

L'analyse de ces phosphates n'est pas sans difficulté. On ne connaît, en effet, aucune méthode commode de séparation de l'acide phosphorique et de l'urane. Voici celle que j'ai employée dans ce but : On chauffe au rouge un poids déterminé de phosphate d'urane et de chaux; la perte fait

connaître l'eau d'hydratation. La matière calcinée est dissoute dans l'acide nitrique, et l'on ajoute au liquide obtenu de l'acétate d'ammoniaque en quantité suffisante pour saturer l'acide nitrique employé. Il se précipite alors du phosphate d'urane insoluble dans l'acide acétique, la chaux reste en dissolution. En faisant chauffer la liqueur qui contient le précipité de phosphate, on voit celui-ci se déposer nettement, de manière à ce qu'on puisse décanter la plus grande partie du liquide; on verse le reste sur un filtre ; le précipité est facile à laver, on le sépare donc nettement de la chaux. Pour doser la chaux, il suffit d'ajouter au liquide qui la contient de l'oxalate d'ammoniaque ; la chaux se précipite dans l'excès d'acide acétique sans entraîner d'acide phosphorique ; ce précipité, lavé et calciné, donnera le poids de la chaux contenue dans la matière. Le phosphate d'urane précipité dans l'acide acétique a été analysé de la manière suivante : On le chauffe dans un courant d'hydrogène pour le transformer en phosphate vert, que l'on dissout dans de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Ce phosphate étant insoluble dans les acides étendus, il suffit d'ajouter de l'eau à la solution chlorhydrique pour le précipiter sous forme de masse gélatineuse volumineuse, assez semblable, sauf la couleur, à de la silice en gelée. On laisse déposer ce précipité, qu'on lave par décantation pour enlever la plus grande partie de l'acide, et on le traite par la potasse. A la rigueur il n'est pas indispensable de laver le précipité ; on pourrait traiter la dissolution du phosphate dans l'acide par la potasse en excès, mais on emploierait ainsi beaucoup plus de ce réactif. La potasse décompose assez complétement le phosphate vert en donnant du phosphate de potasse et de l'oxyde vert d'urane facile à laver. Mais pour s'assurer que cet oxyde ne contient plus d'acide phosphorique, ou pour le recueillir s'il en contient, il convient de ne pas le peser directement. On le dissout dans l'acide nitrique et on sature d'abord par de l'acétate d'ammoniaque

qui laisse précipiter ordinairement une très-petite quantité de phosphate d'urane que l'on sépare par filtration. La liqueur filtrée, additionnée d'ammoniaque, donne l'urane à l'état d'uranate d'ammoniaque, qu'il suffit de calciner; il est bien entendu que le phosphate d'urane qui provient de l'oxyde devra être analysé à son tour s'il est en quantité notable, autrement on pourra lui supposer la composition du phosphate primitif, ce qui évitera de continuer l'analyse. L'acide phosphorique a toujours été dosé par différence.

Les diverses analyses de phosphates d'urane que j'ai faites m'ont toutes prouvé que sa composition était toujours constante si on le précipitait dans des liqueurs acidulées par l'acide acétique. Il renferme 80 pour 100 d'oxyde d'urane; ce qui correspond à la formule



$$PhO^5\,2U^2O^3.$$

Aussi dans quelques analyses j'ai déterminé seulement le poids du phosphate d'urane.

Cette composition du phosphate d'urane précipité dans l'acide acétique a été d'ailleurs indiquée par M. Sutton (1), qui a proposé de se servir de ce composé pour doser l'acide phosphorique d'un grand nombre de phosphates; comme je ne connaissais pas son Mémoire à l'époque où j'analysais mes sels d'urane, mes expériences confirment d'autant mieux le résultat de ses recherches.



$$PhO^5U^2O^3CaO,5HO.$$

			Calculé.
Eau	16,2	$5HO$	15,5
Chaux	9,5	CaO	9,6
Oxyde d'urane	47,5	U^2O^3	49,8
Ac. phosphorique (p. d.)	26,8	PhO^5	25,1
	100,0		

(1) *Chemical News*, t. I, p. 97; 1860. — *Répertoire de Chimie* pour 1860, p. 165.

La première analyse donnait un excès de chaux ; cela tient à ce que l'on avait commencé par réduire le phosphate double par l'hydrogène. Il a fallu ensuite traiter la matière par l'acide chlorhydrique étendu pour enlever le phosphate de chaux, mais il en reste une notable quantité que l'on a retrouvée dans le courant de l'analyse avec celle qu'avait apportée la potasse employée pour la décomposition du phosphate vert. La quantité d'urane est un peu moindre que la quantité théorique ; il est difficile, en effet, de n'en point perdre dans la série des filtrations et des précipitations que l'on doit faire pour arriver à obtenir l'oxyde d'urane exempt d'acide phosphorique.

$PhO^5U^2O^3, 4HO$ *préparé à* 100°.

	Trouvé.		Calculé.
Eau	13,4	4HO	12,8
Chaux	12,5	CaO	10,0
Oxyde d'urane	50,7	U^2O^3	51,4
Ac. phosphorique (p. d.)	24,4	PhO^5	25,8
	100,0		100,0

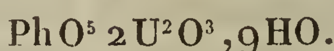
L'excès de chaux provient de la même cause que dans l'analyse précédente ; peut-être aussi la matière contenait-elle un peu de phosphate acide de chaux, mais en tous cas la formule ne peut être douteuse.

$PhO^5U^2O^3CaO, 3HO$ *préparé à* 250°.

	Trouvé.		Calculé.
Eau	9,1	3HO	9,9
Chaux	11,0	CaO	10,3
Oxyde d'urane	51,5	U^2O^3	52,0
Ac. phosphorique (p. d.)	28,4	PhO^5	27,8
	100,0		100,0

La quantité d'eau trouvée est un peu plus petite que la quantité théorique ; il est probable que ce phosphate com-

mençait à se transformer en un produit moins hydraté que celui qui correspond à la formule ci-dessus.



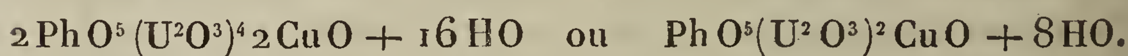
$$PhO^5\,2U^2O^3,9HO.$$

	Trouvé.		Calculé.
Eau................	19	9HO.........	18,2
Phosphate d'urane....	81	$PhO^5\,2U^3O^3$...	81,8
	100		100,0

On a déterminé la composition de ce sel d'après la remarque faite plus haut sur la composition du phosphate d'urane précipité dans l'acide acétique. Si l'on dissout le phosphate calciné dans l'acide nitrique, on obtient une liqueur qui laisse précipiter par l'acétate d'ammoniaque tout le phosphate dissous. On constate seulement dans le liquide qui surnage quelques traces de chaux, mais il est parfaitement exempt d'acide phosphorique et d'urane.

Phosphate d'urane et de cuivre.

On obtient ce sel en mélangeant des dissolutions d'azotate d'urane et de phosphate de cuivre obtenu en faisant digérer du carbonate de cuivre avec de l'acide phosphorique. Au bout de quelque temps, surtout si l'on chauffe vers 50 ou 60°, il se produit dans la liqueur de petites paillettes cristallines de couleur vert pâle, qui ont la composition de la chalcolite. Leur composition est en effet représentée par la formule

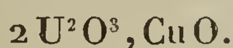


$$2PhO^5(U^2O^3)^4\,2CuO + 16HO \quad \text{ou} \quad PhO^5(U^2O^3)^2\,CuO + 8HO.$$

La chalcolite présente une assez grande stabilité vis-à-vis des dissolutions d'azotate d'urane, puisque en présence d'un excès de ce sel l'oxyde de cuivre n'est pas éliminé comme cela arrive pour le phosphate d'urane et de chaux. L'eau ne paraît pas non plus l'altérer, du moins jusqu'à 250° ;

la proportion d'eau contenue dans le sel diminue un peu, mais d'une quantité beaucoup plus faible qu'on aurait pu le penser d'après ce qui arrive ordinairement avec les autres phosphates. Ainsi le sel chauffé à 200° dans l'eau distillée n'a perdu ni acide phosphorique ni phosphate acide de chaux ou de cuivre; la proportion d'eau est seulement descendue de 16,5 pour 100 à 14,5 pour 100.

Fondue avec le carbonate de soude, la chalcolite se transforme assez nettement en phosphate de soude et en un uranate de cuivre cristallin dont la couleur rappelle celle de l'aventurine. La composition de cet uranate est représentée par la formule

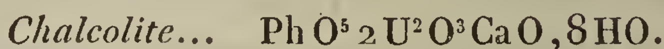


$$2U^2O^3, CuO.$$

On peut se servir de cette réaction pour analyser la chalcolite. Après avoir déterminé l'eau, on fond la matière avec trois ou quatre fois son poids d'un mélange de carbonates de potasse et de soude; en reprenant par l'eau, on dissout le phosphate alcalin formé qui ne retient que des traces d'urane, l'uranate de cuivre reste sur le filtre. On le dissout dans l'acide nitrique et l'on précipite par l'ammoniaque en excès : le cuivre reste dissous, l'urane est précipité à l'état d'uranate d'ammoniaque; seulement il conviendra de rechercher si cet oxyde ne contient pas d'acide phosphorique : il suffira de voir s'il est entièrement soluble dans l'acide acétique, ce qui n'arrive pas d'ordinaire. Le cuivre est précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque. Il y aura donc un peu de phosphate d'urane à analyser; par conséquent, cette méthode est au fond moins simple qu'elle ne paraît, à moins que l'on ne suppose connue la composition du phosphate d'urane, ce qu'il est permis de faire, comme je l'ai indiqué plus haut.

Mais il est préférable d'employer la méthode suivante. L'eau ayant été déterminée par la calcination, on dissout la matière dans l'acide nitrique et l'on sature la liqueur par

l'acétate d'ammoniaque, le phosphate d'urane se précipite; la liqueur qui reste, traitée par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, donne le cuivre. Le phosphate d'urane donne l'urane et l'acide phosphorique, soit en supposant connue sa composition, soit en l'analysant par la méthode indiquée à propos des phosphates d'urane et de chaux. Dans ce dernier cas, le résultat a été encore celui que le calcul avait indiqué.



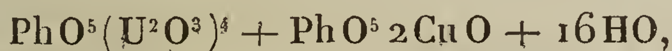
Chalcolite... $PhO^5 2U^2O^3CaO, 8HO$.

	Trouvé.			Calculé.
Eau..................	16,5	16,7	8HO..	15,2
Oxyde de cuivre.........	»	8,1	CuO...	8,4
Oxyde d'urane..........	60,5	60,5	$2U^2O^3$.	61,0
Acide phosphorique (p.d.).	»	24,7	PhO^5..	25,4
		100,0		100,0

La première analyse donnait un peu moins de cuivre que ne l'indique la théorie, parce que le phosphate contenait une petite quantité de chaux, dont on ne soupçonnait pas d'abord la présence dans le produit, et qui remplace ainsi une partie du cuivre. On a repris l'analyse sur une matière plus pure, où l'on a obtenu 8,1 pour 100 de cuivre au lieu de 8,4 exigé par la théorie. Il faut également remarquer que la proportion d'eau paraît un peu forte; mais il faut tenir compte de ce fait que dans toutes les calcinations de phosphate d'urane il y a toujours une réduction partielle de l'oxyde et production de phosphate vert. La petite perte d'oxygène augmente le poids de l'eau d'une quantité qui est de l'ordre de l'excès trouvé. En tous cas la quantité d'eau pouvant diminuer à mesure que le sel se forme à une température plus élevée, la possibilité d'obtenir la *chalcolite* à 15,2 pour 100 est parfaitement démontrée.

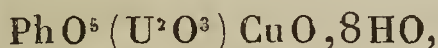
Remarques finales.

Les phosphates décrits dans ce Mémoire sont pour la plupart des sels tribasiques. Ce résultat pouvait se prévoir, puisque l'on a employé pour les produire de l'acide phosphorique ordinaire ou des phosphates correspondant à cet acide. On peut mettre ce résultat en évidence à l'aide de la dissolution d'azotate d'argent qui transforme en phosphate jaune tous ceux qui sont plus ou moins insolubles que ce sel. Mais ce caractère ne peut plus s'appliquer aux phosphates plus insolubles que le phosphate d'argent : c'est ce qui arrive pour les phosphates d'urane en particulier. Il n'en est pas moins naturel d'attribuer à ces sels la formule ordinaire, à moins qu'une telle hypothèse ne force à admettre pour l'urane des analogies qui ne seraient pas d'accord avec les faits observés jusqu'ici. Or, si nous donnons à la chalcolite, que Berzelius représente par la formule compliquée



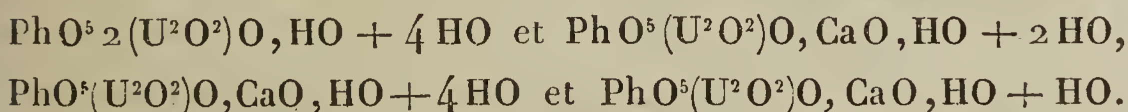
$$PhO^5(U^2O^3)^4 + PhO^5\,2CuO + 16HO,$$

la formule plus simple qne nous lui avons déjà attribuée



$$PhO^5(U^2O^3)\,CuO,8HO,$$

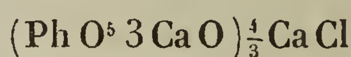
cette espèce minérale deviendra un phosphate tribasique ordinaire dans lequel l'oxyde d'urane U^2O^3 jouerait le rôle d'un protoxyde. On sait, depuis les belles expériences de M. Peligot sur l'urane, que c'est en effet de cette manière que l'oxyde d'urane se comporte dans toutes ses combinaisons. Les formules des autres phosphates deviendront dans cette hypothèse



$PhO^5\,2(U^2O^2)O,HO + 4HO$ et $PhO^5(U^2O^2)O,CaO,HO + 2HO$,
$PhO^5(U^2O^2)O,CaO,HO + 4HO$ et $PhO^5(U^2O^2)O,CaO,HO + HO$.

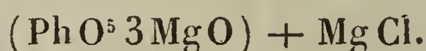
On peut également rapprocher la libethénite des phosphates

tribasiques, en considérant ce corps comme résultant de l'union d'un phosphate tribasique et d'un oxyde hydraté. On peut en effet écrire $PhO^5 4CuO, HO$ sous la forme $PhO^5 3CuO + CuOHO$. Ce genre de combinaison ne serait pas particulier aux phosphates, mais d'autres sels et notamment les carbonates naturels en fournissent de nombreux exemples. Du reste les phosphates de la forme $PhO^5 3RO$ se combinent avec les chlorures de même métal en plusieurs proportions pour former l'apatite



$$(PhO^5 3CaO)\tfrac{4}{3}CaCl$$

ou la wagnérite



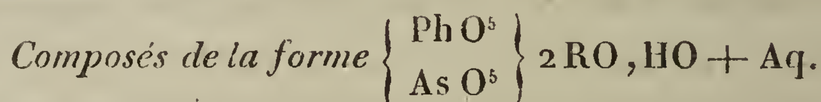
$$(PhO^5 3MgO) + MgCl.$$

On n'aurait donc aucune raison valable de supposer qu'ils ne peuvent se combiner avec d'autres corps. Les formules des phosphates de cuivre plus basiques que la libethénite deviendraient alors



$$PhO^5 3CuO + 2(CuO, HO) \text{ et } PhO^5 3CuO + 3(CuO, HO).$$

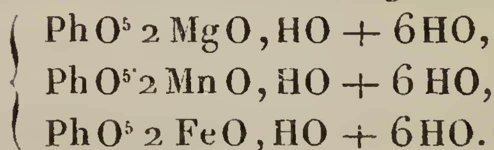
Je terminerai ce travail par le tableau des divers phosphates et arséniates qui y sont étudiés ; je continue d'ailleurs ces recherches et j'en ferai connaître le résultat dans un prochain Mémoire.



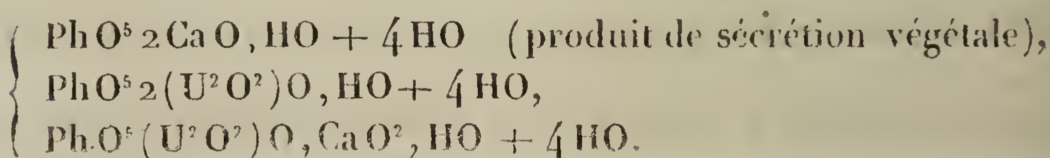
Composés de la forme $\left\{\begin{matrix} PhO^5 \\ AsO^5 \end{matrix}\right\} 2RO, HO + Aq.$



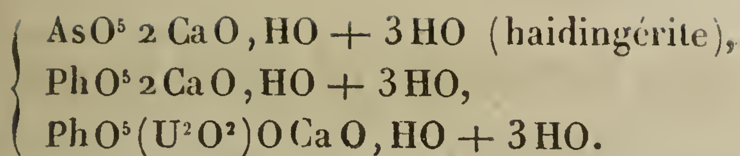
$PhO^5 2MgO, HO + 9HO.$



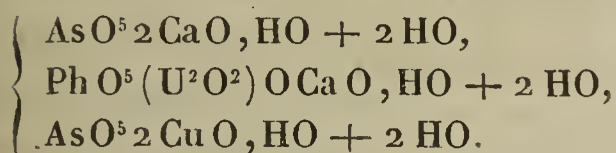
$$\left\{\begin{matrix} PhO^5 2MgO, HO + 6HO, \\ PhO^5 2MnO, HO + 6HO, \\ PhO^5 2FeO, HO + 6HO. \end{matrix}\right.$$



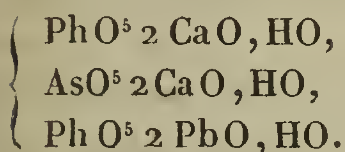
$$\left\{\begin{matrix} PhO^5 2CaO, HO + 4HO \quad \text{(produit de sécrétion végétale),} \\ PhO^5 2(U^2O^2)O, HO + 4HO, \\ PhO^5 (U^2O^2)O, CaO^2, HO + 4HO. \end{matrix}\right.$$



$\left\{ \begin{array}{l} AsO^5\,2\,CaO, HO + 3\,HO \text{ (haidingérite)}, \\ PhO^5\,2\,CaO, HO + 3\,HO, \\ PhO^5 (U^2O^2) O\,CaO, HO + 3\,HO. \end{array} \right.$

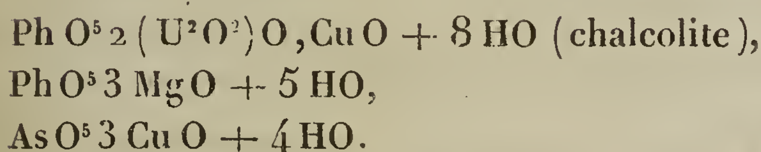


$\left\{ \begin{array}{l} AsO^5\,2\,CaO, HO + 2\,HO, \\ PhO^5 (U^2O^2) O\,CaO, HO + 2\,HO, \\ AsO^5\,2\,CuO, HO + 2\,HO. \end{array} \right.$

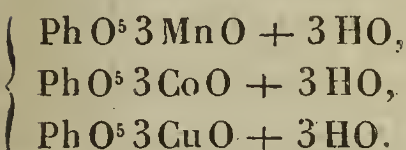


$\left\{ \begin{array}{l} PhO^5\,2\,CaO, HO, \\ AsO^5\,2\,CaO, HO, \\ PhO^5\,2\,PbO, HO. \end{array} \right.$

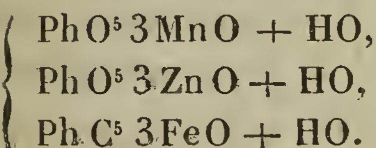
Composés de la forme $\left\{ \begin{array}{c} PhO^5 \\ AsO^5 \end{array} \right\} 3\,RO + Aq.$



$PhO^5\,2\,(U^2O^2)O, CuO + 8\,HO$ (chalcolite),
$PhO^5\,3\,MgO + 5\,HO$,
$AsO^5\,3\,CuO + 4\,HO$.

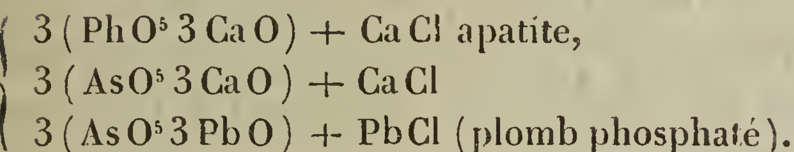


$\left\{ \begin{array}{l} PhO^5\,3\,MnO + 3\,HO, \\ PhO^5\,3\,CoO + 3\,HO, \\ PhO^5\,3\,CuO + 3\,HO. \end{array} \right.$



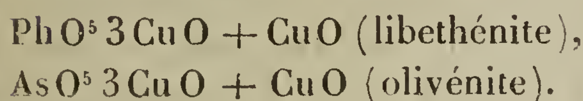
$\left\{ \begin{array}{l} PhO^5\,3\,MnO + HO, \\ PhO^5\,3\,ZnO + HO, \\ PhC^5\,3\,FeO + HO. \end{array} \right.$

Composés de la forme $3\,(PhO^5\,3\,RO) + RCl$.



$\left\{ \begin{array}{l} 3\,(PhO^5\,3\,CaO) + CaCl \text{ apatite}, \\ 3\,(AsO^5\,3\,CaO) + CaCl \\ 3\,(AsO^5\,3\,PbO) + PbCl \text{ (plomb phosphaté)}. \end{array} \right.$

Composés de la forme $(PhO^5\,3\,RO + RO, HO)$.



$PhO^5\,3\,CuO + CuO$ (libethénite),
$AsO^5\,3\,CuO + CuO$ (olivénite).

SYNTHÈSE DE L'ÉTHER IODHYDRIQUE AU MOYEN DU GAZ OLÉFIANT;

Par M. BERTHELOT.

Dans mes recherches sur la synthèse des alcools, j'ai établi que les carbures d'hydrogène qui diffèrent des alcools par les éléments de l'eau ont la propriété de se combiner directement avec les hydracides. Les éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques des divers alcools se trouvent ainsi produits synthétiquement.

Ces résultats sont faciles à constater
avec le propylène.......................... C^6H^6,
avec l'amylène.......................... $C^{10}H^{10}$,
avec le caprylène...... .... $C^{16}H^{16}$,
avec l'éthalène.......................... $C^{32}H^{32}$.

Mais le gaz oléfiant, le plus simple des carbures de cette série, le plus connu et peut-être aussi le plus important, donne lieu à quelques difficultés. En effet, le fait de sa combinaison avec les acides bromhydrique et surtout chlorhydrique est bien plus pénible à constater, en raison de la lenteur avec laquelle cette combinaison s'effectue. En raison de cette circonstance, j'ai cru utile de réaliser une nouvelle expérience sur le gaz oléfiant, en cherchant à l'unir avec l'acide iodhydrique.

La combinaison entre le gaz oléfiant et l'acide iodhydrique s'effectue directement, comme on pouvait le prévoir d'après les faits précédents : elle est plus aisée et plus rapide que celle des autres hydracides avec le même carbure d'hydrogène. Voici comment je l'ai réalisée.

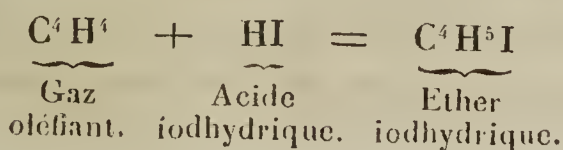
Dans un ballon de 1 litre, à long col, on introduit un tube scellé renfermant 20 centimètres cubes environ d'une solution aqueuse saturée d'acide iodhydrique, on étrangle

le col du ballon à la lampe, on déplace l'air qu'il renferme à l'aide d'un courant prolongé de gaz oléfiant sec et pur; puis on scelle le col du ballon à la lampe. On l'agite alors avec précaution, de façon à briser le tube d'acide iodhydrique qui se trouve dans son intérieur et à mettre l'hydracide en contact avec le carbure d'hydrogène. Pour effectuer la réaction, on place le ballon dans un bain-marie et on le maintient à 100° pendant cinquante heures. Au bout de ce temps, la combinaison est accomplie : le vide s'est produit à l'intérieur du vase, par suite de l'absorption du gaz oléfiant.

On ouvre le ballon, on y introduit une solution alcaline, afin de saturer l'excès d'hydracide : l'éther iodhydrique se précipite au fond du vase sous la forme d'une couche huileuse et incolore; on le décante à l'aide d'un tube effilé. En opérant dans les conditions ci-dessus, on obtient environ 4 grammes d'éther iodhydrique, c'est-à-dire un poids aussi voisin de la théorie que le comportent les conditions d'une semblable expérience, et principalement la volatilité de l'éther dans l'atmosphère du ballon, sa dispersion à la surface intérieure si considérable de ce ballon, etc.

L'éther iodhydrique ainsi obtenu a été purifié par une distillation. Son point d'ébullition était compris entre 72° et 73°. Sa densité a été trouvée égale à 1,98 à 4°. Les propriétés précédentes, aussi bien que les autres qualités physiques et chimiques de l'éther iodhydrique obtenu au moyen du gaz oléfiant, se confondent avec celles de l'éther iodhydrique obtenu au moyen de l'alcool.

La formation de l'éther iodhydrique au moyen du gaz oléfiant est une synthèse dans le sens le plus parfait du mot. Elle s'exprime par l'équation suivante, qui rappelle la formation directe de l'iodhydrate d'ammoniaque :



FORMATION DE L'ACIDE OXALIQUE PAR L'OXYDATION DES CYANURES;

Par M. BERTHELOT.

On sait que l'acide cyanhydrique et les cyanures peuvent être regardés comme formés par l'union des éléments de l'acide formique, c'est-à-dire de l'oxyde de carbone, avec les éléments de l'ammoniaque



$$C^2HAz = C^2O^2 + AzH^3 - H^2O^2;$$

on sait aussi que l'acide oxalique représente un degré d'oxydation intermédiaire entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique; on est dès lors conduit à penser qu'en traitant les cyanures par des agents d'oxydation convenablement ménagés, on doit pouvoir former de l'acide oxalique.

Dans l'intention de vérifier l'exactitude de cette conjecture, j'ai cherché à oxyder le cyanure jaune de potassium par l'acide nitrique. J'ai pris 1 partie de cyanure jaune et 4 parties d'acide nitrique; j'ai fait bouillir le tout jusqu'à destruction complète du cyanure, puis j'ai évaporé; j'ai saturé la liqueur à l'aide du carbonate de potasse employé en léger excès; j'ai ajouté quelques gouttes d'acide acétique, de façon à rendre la liqueur acide; j'ai fait bouillir, pour chasser l'acide carbonique demeuré en dissolution; puis j'ai versé du chlorure de calcium dans la liqueur. Il s'est formé un précipité qui a été recueilli et lavé. L'examen de ce précipité et son analyse ont prouvé qu'il était constitué par de l'oxalate de chaux.

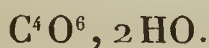
La proportion d'acide oxalique qui prend naissance dans ces conditions aux dépens du cyanure jaune, est peu considérable.

J'ai répété la même expérience avec le cyanure rouge et j'ai obtenu, comme on pouvait le prévoir, le même résultat.

On peut envisager la métamorphose des cyanures en acide oxalique de deux manières assez différentes. D'un côté, on peut se borner à comparer la composition de l'oxyde de carbone.................................. C^2O^2
celle de l'acide oxalique...................... C^2O^3
et celle de l'acide carbonique.................. C^2O^4

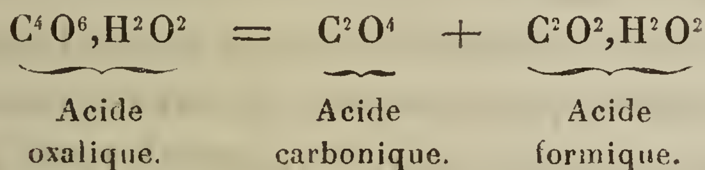
L'acide oxalique, intermédiaire par sa composition, le serait aussi, dans le cas présent, par les circonstances de sa formation.

D'un autre côté, on sait qu'il est préférable de doubler la formule de l'acide oxalique et de le représenter par le symbole



$$C^4O^6, 2HO.$$

Pour se rendre compte de sa formation, d'après cette seconde formule, il suffira de remarquer que l'acide oxalique se dédouble nettement en acide carbonique et en acide formique :



$$\underbrace{C^4O^6,H^2O^2}_{\text{Acide oxalique.}} = \underbrace{C^2O^4}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{C^2O^2,H^2O^2}_{\text{Acide formique.}}$$

ou, ce qui revient au même, en acide carbonique et en oxyde de carbone. Dès lors on est conduit à penser qu'il pourra être reconstitué synthétiquement par l'union des deux composés formés par son analyse. C'est précisément ce qui paraît avoir lieu dans l'oxydation des cyanures : un équivalent de cyanure s'oxyde et se change en acide carbonique, lequel s'unit à l'état naissant avec l'oxyde de carbone (ou l'acide formique), qui dérive d'un second équivalent de cyanure.

SUR L'OXYDATION QUE L'ALCOOL ÉPROUVE A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE SOUS L'INFLUENCE DE LA BARYTE;

Par M. BERTHELOT.

Ayant eu occasion d'examiner des solutions alcooliques de baryte abandonnées à elles-mêmes pendant plusieurs années dans des flacons mal bouchés, j'ai reconnu qu'il y avait eu formation :

1° De résine d'aldéhyde; ce qui s'accorde avec les faits connus relativement à l'influence de l'air sur les solutions alcooliques de potasse;

2° D'*acide oxalique*, en proportion très-notable;

3° D'un acide particulier, volatil, soluble dans l'eau, doué d'une odeur acétique avec nuance empyreumatique. Son sel de baryte est incristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool ordinaire.

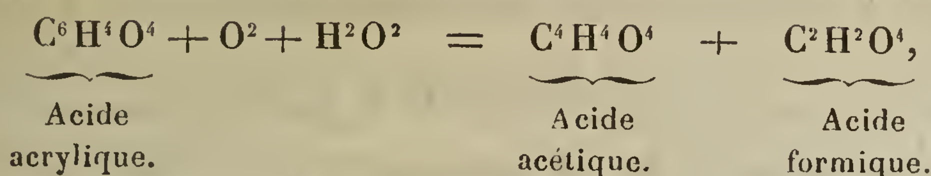
Ce sel a fourni à l'analyse 56 pour 100 de baryte.

Il ne précipite point les sels de chaux, de cuivre, de plomb. Il ne précipite point davantage les sels d'argent en solution étendue; mais il précipite leur solution concentrée, et le précipité ne tarde pas à fournir de l'argent métallique, surtout à l'ébullition. Cette même réduction s'opère avec des solutions assez diluées pour ne pas précipiter le nitrate d'argent.

Cet acide est peu abondant. Ses caractères rappellent l'acide acrylique, $C^6H^4O^4$, plus que tout autre corps connu, et je suis porté à regarder les deux acides comme identiques.

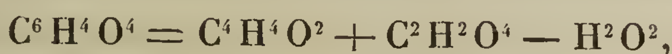
Pour se rendre compte de cette formation d'acide acrylique aux dépens des éléments de l'alcool, il suffit de remarquer que l'acide acrylique se dédouble aisément sous l'in-

fluence des agents oxydants en acides acétique et formique :



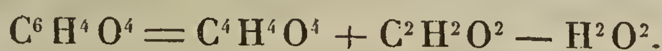
$$\underbrace{C^6H^4O^4}_{\text{Acide acrylique.}} + O^2 + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique.}},$$

résultat qui autorise à l'envisager comme formé, soit par l'union de l'aldéhyde ordinaire et de l'acide formique,



$$C^6H^4O^4 = C^4H^4O^2 + C^2H^2O^4 - H^2O^2,$$

soit par l'union de l'aldéhyde méthylique et de l'acide acétique,



$$C^6H^4O^4 = C^4H^4O^4 + C^2H^2O^2 - H^2O^2.$$

On sait qu'un dédoublement analogue a conduit à opérer la synthèse de l'acide cinnamique au moyen de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide acétique. L'acide acrylique pourra sans doute être reproduit par une synthèse semblable. Dans la circonstance actuelle, on pourrait admettre qu'il résulte d'une réaction opérée à l'état naissant entre ses deux composants, l'aldéhyde et l'acide, ces deux corps étant produits simultanément pendant l'oxydation lente de l'alcool.

La formation probable de l'acide acrylique n'est pas le seul fait digne d'intérêt parmi ceux qui viennent d'être signalés. En effet on doit aussi faire quelque attention à la formation de l'acide oxalique aux dépens de l'alcool, dès la température ordinaire et sous l'influence de l'oxygène de l'air.

La ressemblance de ce résultat avec celui que produisent plus rapidement les agents d'oxydation les plus énergiques, l'acide nitrique par exemple, fournit une nouvelle preuve de l'intensité que peuvent acquérir les actions en apparence les plus faibles, quand elles sont aidées par le concours du temps.

Cette même formation mérite encore quelque attention sous un autre point de vue. En effet, elle vient confirmer

les relations directes, et pour ainsi dire nécessaires, qui existent entre l'alcool .... $C^4H^6O^8$
et l'acide oxalique .... $C^4H^2O^2$

Quel que soit l'agent d'oxydation que l'on fasse agir sur l'alcool, soit qu'on l'oxyde directement par l'acide nitrique, ou par l'oxygène de l'air en présence de la baryte, soit qu'on l'oxyde indirectement par l'intermédiaire du sesquichlorure de carbone ou du glycol, c'est-à-dire de deux corps qui peuvent être également formés au moyen du gaz oléfiant, on obtient en général comme produit ultime l'acide oxalique. C'est le dernier produit d'oxydation dans lequel le nombre équivalent du carbone contenu dans l'alcool demeure intégralement conservé.

OXYDATION DE L'ACIDE MALIQUE SOUS L'INFLUENCE DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE;

Par M. BERTHELOT.

Voici un nouvel exemple des oxydations qui peuvent s'accomplir sous l'influence de l'essence de térébenthine (1).

Ayant abandonné pendant un an de l'acide malique, de l'eau et de la chaux sous une couche d'essence de térébenthine, j'ai reconnu qu'il y avait formation d'une petite quantité d'acide oxalique. La plus grande masse de l'acide malique demeurait inaltérée.

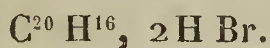
(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 426.

SUR LE DIBROMHYDRATE DE TERPILÈNE;

Par M. BERTHELOT.

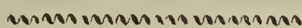
On sait par les expériences de M. H. Deville que l'hydrate d'essence de térébenthine, traité par l'acide chlorhydrique, donne naissance à un dichlorhydrate : $C^{20}H^{16}, 2HCl$.

J'ai préparé le composé bromhydrique correspondant, en faisant agir l'acide bromhydrique gazeux sur le même hydrate. Ce composé est cristallisé; ses propriétés sont semblables à celles du dichlorhydrate; son analyse s'accorde avec la formule



$$C^{20}H^{16}, 2HBr.$$

Conformément à la nomenclature que j'ai proposée pour les carbures $C^{20}H^{16}$ (1), je désignerai ce corps sous le nom de *dibromhydrate de terpilène*.



SUR L'ABSORPTION DE L'OXYDE DE CARBONE PAR LES ALCALIS;

Par M. BERTHELOT.

En étudiant l'action de l'oxyde de carbone sur les alcalis et la formation de l'acide formique qui en résulte, j'ai fait un certain nombre d'expériences relatives à l'influence qu'exerce sur cette absorption la présence de divers composés.

Dans ces essais l'acide formique est toujours demeuré le

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 735.

produit principal et le plus souvent unique de la réaction. Ce n'est donc point par la nouveauté des composés obtenus que les résultats peuvent attirer l'attention. Cependant je pense que ces résultats ne sont point sans intérêt; en effet. ils fournissent une nouvelle preuve de l'influence qu'exerce sur la combinaison de deux corps la présence d'un troisième corps n'intervenant point en apparence par ses affinités propres.

Voici les faits tels que je les ai observés. Dans un tube placé sur le mercure, j'introduisais l'alcali solide, l'oxyde de carbone et la matière dont je voulais étudier l'influence. Je renouvelais l'oxyde de carbone au fur et à mesure de son absorption, jusqu'à ce que celle-ci cessât de se manifester.

Les expériences ont eu lieu à la température ordinaire, pendant le cours des mois de juin et de juillet. J'ai opéré avec la potasse, la soude, la baryte et la chaux, en présence de l'eau, de l'alcool, de l'esprit-de-bois, de l'alcool amylique, de l'éther ordinaire, de divers éthers composés, de la glycérine, etc. Les résultats que je vais exposer doivent être regardés surtout comme comparatifs.

1. *Potasse et eau.*

L'absorption de l'oxyde de carbone par la potasse est d'autant plus rapide, que la potasse se trouve en plus grande quantité. En présence d'une proportion d'eau assez notable, l'absorption s'opère mieux que si la potasse est simplement humectée. Le contact d'une lame de platine ne paraît pas activer notablement l'absorption. En présence d'une quantité de potasse suffisante, tout l'oxyde de carbone peut être absorbé dans l'espace de six semaines.

2. *Potasse et alcool.*

La présence de l'alcool active singulièrement l'absorption de l'oxyde de carbone par la potasse; car cette absorption

marche dix à quinze fois plus vite qu'en présence de l'eau. A 100° une différence analogue se retrouve; car il suffit de chauffer l'oxyde de carbone avec la potasse et l'alcool pendant une dizaine d'heures pour l'absorber complétement, tandis que la même expérience avec la potasse et l'eau exige quatre-vingts ou cent heures.

Du reste, cette différence entre l'action de l'eau et celle de l'alcool est en rapport avec une différence du même ordre avec les solubilités de l'oxyde de carbone dans les deux dissolvants; car ce gaz est sept à huit fois aussi soluble dans l'alcool que dans l'eau.

D'ailleurs ce n'est pas le seul phénomène que l'on puisse invoquer pour expliquer une telle différence. En effet, si l'on opère avec la potasse et l'alcool absolu ou bien, mieux encore, avec l'alcool sodé, $C^4 H^5 Na O^2$, la formation de l'acide formique est accompagnée par celle d'une très-faible quantité d'acide propionique. Cette circonstance révèle dans l'alcool une certaine tendance à intervenir pour son propre compte dans la réaction. Peut-être cette tendance joue-t-elle quelque rôle pour accélérer l'absorption de l'oxyde de carbone par la potasse.

3. *Potasse et esprit-de-bois.*

La présence de l'esprit-de-bois agit dans le même sens que celle de l'alcool, c'est-à-dire qu'elle active beaucoup l'absorption de l'oxyde de carbone par la potasse; le phénomène est peut-être même encore plus marqué.

4. *Potasse et alcool amylique.*

Cette action donne lieu à la même observation que la précédente; seulement l'absorption est plus lente qu'avec les deux autres alcools. La différence s'élève d'environ à la moitié. Peut-être est-elle due à la viscosité de l'alcool amylique.

5. *Potasse et glycérine.*

L'absorption est beaucoup plus lente qu'avec l'eau, sans doute en raison de la viscosité de la glycérine.

6. *Potasse et éther ordinaire.*

L'influence de l'éther ordinaire sur l'absorption de l'oxyde de carbone par la potasse est l'une des plus remarquables. Les effets qui s'observent ici ne semblent pas devoir être rapportés aux solubilités. En effet, si d'une part l'oxyde de carbone se dissout dans l'éther dans une proportion encore inconnue et dont on ne peut prévoir exactement le rôle, d'autre part la potasse n'entre pas en dissolution sensible dans l'éther. Cependant l'oxyde de carbone s'absorbe avec une rapidité relativement considérable ; car dans un temps donné la proportion de l'oxyde de carbone absorbé en présence de l'éther a été trouvée plus grande qu'avec toutes les autres substances. Dans ce cas, comme dans les précédents, l'oxyde de carbone passe entièrement, ou à peu près, à l'état d'acide formique.

7. *Potasse et éthers composés.*

J'ai opéré en présence de l'éther acétique, de l'éther nitrique et de l'éther méthylnitrique. L'éther acétique a paru sans influence marquée. En présence des éthers nitriques l'action est plus marquée qu'en présence de l'eau ; mais le phénomène paraît se rattacher à l'influence de l'éther ordinaire, car j'ai montré ailleurs que cet éther prend naissance dans la réaction de la potasse sur l'éther nitrique.

8. *Soude et alcool.*

Les phénomènes sont les mêmes qu'avec la potasse et l'alcool.

9. *Chaux et alcool.*

L'absorption ne parait pas plus rapide que celle de l'oxyde de carbone par la potasse aqueuse.

10. *Baryte et alcool.*

La baryte a été employée tantôt à l'état solide, tantôt à l'état de dissolution dans l'alcool absolu. Dans tous les cas, l'alcool active l'absorption de l'oxyde de carbone par la baryte. L'action est surtout marquée avec une solution alcoolique de baryte. Une solution limpide qui renfermait 11 centièmes de son poids de baryte a absorbé 8 volumes d'oxyde de carbone en cinq jours, 16 volumes en dix jours, 24 volumes en dix-sept jours, 32 volumes en quarante-quatre jours, époque à laquelle l'absorption s'est trouvée terminée. Le produit formé était constitué par du formiate de baryte.

11. *Baryte et esprit-de-bois.*

L'influence de l'esprit-de-bois est la même que celle de l'alcool.

12. *Baryte et éther.*

L'absorption est activée d'abord, si l'éther est humide; puis elle s'arrête, sans doute en raison de l'absence de l'eau nécessaire à la réaction.

Une solution alcoolique d'ammoniaque n'absorbe pas l'oxyde de carbone à la température ordinaire.

SUR QUELQUES PHÉNOMÈNES RELATIFS A L'ÉLASTICITÉ INSTANTANÉE DES SOLIDES ET DES LIQUIDES;

Par M. BERTHELOT.

Pendant les expériences que j'ai faites il y a douze ans sur la liquéfaction des gaz et sur la dilatation forcée des liquides, j'ai observé certains phénomènes qui me paraissent de nature à fournir quelques renseignements nouveaux relativement à la théorie de l'élasticité. Ces phénomènes se présentent dans des tubes capillaires, complétement pleins d'eau (1), scellés à la lampe et chauffés dans un bain-marie, jusqu'à ce que la pression intérieure produite par la dilatation de l'eau en ait déterminé la rupture.

Pour bien concevoir les faits qui vont être exposés, il est nécessaire de donner d'abord une idée de la grandeur de cette pression intérieure. Dans l'une des expériences, par exemple, un tube complétement plein d'eau à 25°, sous la pression atmosphérique, s'est rompu seulement quand il avait atteint la température de 75°, c'est-à-dire que la résistance du tube a suffi pour annuler la dilatation apparente de l'eau pendant un intervalle de 50 degrés. En général, on peut établir par le calcul, en tenant compte de toutes les circonstances, que la pression de rupture, dans des conditions de cet ordre, s'élève à plusieurs centaines d'atmosphères.

Venons maintenant aux effets qui se manifestent au moment de la rupture des tubes. Elle peut avoir lieu suivant divers modes. Tantôt le tube se sépare en plusieurs mor-

(1) Sur la manière de remplir ces tubes d'eau, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 232.

ceaux isolés : il ne présente alors rien de particulier; tantôt au contraire, et ce cas est assez rare, mais c'est le plus intéressant, le tube se fend simplement d'un seul côté, suivant un plan passant par l'axe du cylindre, mais sans se diviser en plusieurs fragments, sans perdre sa forme et son apparence de vase clos. Au moment où la fente se développe, on voit apparaître au sein du liquide intérieur des bulles et un espace vide plus ou moins étendu. Ce vide peut s'élever au tiers de la capacité intérieure, sinon à la moitié ou même davantage. Si nous remarquons d'ailleurs que le tube est plongé tout entier dans l'intérieur du liquide du bain-marie, il ne saurait y avoir la moindre équivoque sur le caractère de ces effets. Bref, et c'est là un curieux phénomène, le vide se produit à l'intérieur du tube au moment de sa rupture, par suite de la réaction de ses parois et de celle du liquide fortement comprimé qu'il contenait.

Un tel état ne dure d'ailleurs que quelques instants; presque aussitôt une aspiration se produit : le tube absorbe par sa fente l'eau qui l'entoure et se remplit complétement. Cet effet consécutif achève de démontrer la réalité du vide intérieur manifesté d'abord. Du reste on peut encore en démontrer l'existence et la grandeur par deux autres contre-épreuves. En effet on peut retirer le tube du bain-marie au moment même qui suit celui où le phénomène est apparu. Dans cette circonstance, c'est l'air qui rentre par la fente un instant après, avec un sifflement caractéristique; sa présence permet d'ailleurs d'apprécier à loisir la capacité du vide produit tout d'abord lors de la rupture.

Cette capacité peut encore être rendue visible par un autre artifice : il suffit de produire le phénomène au sein d'un bain-marie contenant un liquide non susceptible de se mêler avec celui que renferme le tube. Par exemple, on remplit le tube avec de l'essence de térébenthine, et le bain-marie avec de l'eau. En opérant ainsi, au moment où l'aspiration succède à la production du vide, le liquide sorti

du tube capillaire s'y trouve remplacé par un autre liquide, à savoir celui du bain-marie.

J'ai observé les phénomènes qui précèdent en opérant non-seulement avec des tubes pleins d'eau pure, mais avec des tubes remplis d'eau gommée, d'acide nitrique, d'acide sulfurique, d'essence de térébenthine. Parmi les liquides que j'ai employés, le mercure est le seul avec lequel l'expérience n'ait pas réussi.

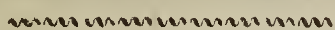
Après avoir exposé ces phénomènes, il reste à chercher à en rendre compte. La cause qui les détermine me paraît être l'élasticité du liquide fortement comprimé et celle des parois du tube, dilatées par l'effet de cette pression intérieure. Au moment où l'enveloppe s'entr'ouvre, la compression cesse subitement, le liquide est projeté au dehors et les parois du tube reviennent sur elles-mêmes : ces deux effets s'accomplissent avec une sorte d'oscillation qui dépasse le but. D'une part, les parois du tube, revenant sur elles-mêmes, dépassent la position d'équilibre et restreignent la capacité intérieure à un espace bien plus petit que celui qu'elle occupera tout à l'heure dans son état définitif. C'est pour ainsi dire un ressort qui se détend en projetant un liquide superposé.

Mais cette cause ne paraît pas suffire à expliquer la grandeur des effets observés : en effet, il s'agit d'un tube dont les parois ont une épaisseur triple ou quadruple au moins de la longueur du rayon intérieur. Dans ces conditions, l'accroissement de la capacité du tube, lorsqu'il est soumis à une pression intérieure, dépend surtout de la compressibilité du verre, bien plutôt que d'un changement de forme subi par l'enveloppe. On pourrait même établir par le calcul que dans les conditions ci-dessus cet accroissement ne dépasse pas quelques millièmes de la capacité totale. Or nous avons dit plus haut que la moitié du liquide, ou même davantage, se trouve parfois expulsée, au moment où le vide est produit dans l'intérieur du tube. Pour expliquer

un pareil phénomène, il semble nécessaire d'invoquer également la réaction élastique du liquide lui-même : cette réaction correspond à une variation de volume 8 ou 10 fois aussi grande que celle qui résulte de la compression du verre. En un mot, les molécules du liquide fortement comprimé, reprenant brusquement leur volume primitif avec une sorte de vibration, sont ainsi sollicitées à dépasser la position d'équilibre : ce qu'elles ne peuvent guère faire sans que la masse du liquide ne se divise en plusieurs parties, à peu près comme un corps solide se brise sous l'influence d'une vibration trop énergique.

Par suite de ces deux effets, l'un certain, dû au tube, l'autre probable, dû au liquide, le liquide intérieur s'échappe par la fente avec une vitesse très-grande, et même supérieure à celle qui serait nécessaire pour produire le vide dans l'intérieur du tube. Mais un tel état vibratoire ne dure que quelques instants ; bientôt le tube et le liquide redeviennent immobiles ; à ce moment, les effets du vide intérieur se font sentir. Le liquide ambiant, si le tube est plongé dans un bain-marie, ou bien l'air, s'il se trouve dans l'atmosphère, pénètrent par la fente et remplissent le vide momentané.

Tous ces effets sont faciles à comprendre ; ce qu'ils ont surtout de remarquable, c'est l'intensité imprévue avec laquelle ils se manifestent.



RECHERCHES SUR LE CAMPHRE DE SUCCIN;

PAR MM. BERTHELOT ET BUIGNET.

La formation d'une matière camphrée aux dépens du succin a été signalée par divers expérimentateurs : les uns l'ont obtenue en traitant le succin par l'acide nitrique ; les

autres, par la potasse. Mais jusqu'ici elle n'a pas été l'objet d'un examen approfondi, sans doute en raison de sa faible proportion relative. On ne sait pas si elle préexiste dans le succin à l'état libre ou combiné, ou bien si elle représente un produit de destruction compliquée ; on ignore également si la potasse et l'acide nitrique fournissent la même substance. En général, on la regarde comme identique avec le camphre ordinaire, quelles que soient les circonstances dans lesquelles elles se manifestent.

Ce qui nous a engagés à soumettre le camphre de succin à une nouvelle étude, c'est l'intérêt que ce corps pouvait offrir au point de vue de l'isomérie. En effet, on connaît aujourd'hui plusieurs substances douées des mêmes apparences camphrées, tout en étant distinctes les unes des autres, soit par leur composition, soit par leurs propriétés physiques. Toutes se rattachent par des liens plus ou moins directs à ce carbure $C^{20}H^{16}$, dont les états isomériques si multipliés constituent la plupart des essences hydrocarbonées. Le carbure lui-même peut affecter l'état solide et camphré ; il en est de même de son chlorhydrate, $C^{20}H^{16}, HCl$; du camphre de Bornéo, qui diffère du carbure par les éléments de l'eau, $C^{20}H^{16}, H^2O^2$; du camphre des Laurinées, qui en diffère par de l'oxygène, $C^{20}H^{16}O^2$.

Nous allons décrire successivement :

1° La préparation du camphre de succin et les essais que nous avons faits pour reconnaître son état primitif au sein du succin ;

2° Les propriétés du camphre de succin ;

3° Ses combinaisons et ses dérivés.

I. — *Préparation du camphre de succin.*

On prend :

Succin pulvérisé...........	1000 grammes.
Potasse caustique..........	250 »
Eau distillée..............	2500 »

Après avoir fait un mélange exact de ces trois substances, on distille dans un grand alambic, muni d'une allonge en verre et d'un ballon récipient. Il faut chauffer modérément, car la masse se tuméfie beaucoup. Le camphre, qui se condense d'abord dans l'allonge, est bientôt entraîné dans le récipient, où il forme une pellicule mince à la surface de l'eau; on filtre pour le séparer. On le presse entre des doubles de papier joseph, jusqu'à ce qu'il soit complétement sec.

Voici les quantités de camphre obtenues dans 12 opérations :

1re....	3,00	5e....	2,90	9e....	3,50
2e.....	2,95	6e....	2,65	10e....	3,05
3e.....	2,70	7e....	2,75	11e....	3,15
4e.....	3,10	8e....	2,60	12e....	3,25

Moyenne des 12 opérations... 3 grammes environ.

Ainsi le succin fournit 3 millièmes de camphre.

Le camphre de succin ainsi obtenu n'est pas parfaitement pur; il est d'un gris sale et renferme quelques traces de matière huileuse..

Après l'avoir pressé entre des doubles de papier buvard, comme il a été dit, pour en extraire toute l'eau et toute l'huile volatile liquide, on le purifie par sublimation. A cette fin, on l'introduit avec précaution dans un matras parfaitement sec, en ayant soin que la voûte de ce matras soit bien nette. On place le matras sur un bain de sable, et on chauffe très-doucement. Le camphre fond, puis se vaporise et se condense sous la voûte du matras. On continue jusqu'à sublimation complète.

De 25 grammes de camphre brut mis en expérience on a retiré 24 grammes de camphre pur. La perte se réduit donc à très-peu de chose. Il reste au fond du matras un résidu noir, comme charbonneux : le camphre sublimé est d'une

blancheur parfaite. Une deuxième sublimation le rend plus blanc et plus pur encore.

La proportion de potasse employée dans la préparation du camphre de succin donne lieu à quelques remarques. En effet, elle peut sembler très-considérable, surtout si on la compare au poids du camphre produit sous son influence. Mais cette proportion a été fixée après des essais préalables; on ne saurait la réduire notablement sans inconvénient. Ainsi, par exemple, en employant seulement un poids de potasse égal au dixième de celui du succin, on n'obtient le camphre qu'en proportion excessivement faible, et l'addition ultérieure d'un nouveau dixième de potasse détermine la formation d'une nouvelle proportion de matière camphrée. Ces phénomènes paraissent devoir s'expliquer par l'existence dans le succin de certains acides libres et matières analogues capables de saturer la potasse, avant qu'elle ait exercé son action sur la combinaison que forme le camphre.

La température à laquelle s'effectue la préparation du camphre de succin, c'est-à-dire la température de 100°, donne également lieu à une remarque essentielle. En effet, si l'on essaye de préparer le camphre de succin plus rapidement, en opérant par exemple à la température de 200° et avec de la chaux sodée, on n'obtient pas de camphre, mais à sa place un liquide plus léger que l'eau et dont la proportion paraît répondre à celle de la matière camphrée obtenue à 100°.

Nous avons fait divers essais pour reconnaître l'état primitif du camphre dans le succin. Voici le résumé de ces essais.

1° Le succin distillé avec de l'eau pure sans alcali ne donne ni camphre, ni odeur de camphre. Au contraire, le camphre se manifeste, comme on vient de le voir, sous l'influence de la potasse.

2° Son odeur apparaît au moment où l'on mélange la solution de potasse caustique avec le succin pulvérisé et

délayé dans l'eau ; ce phénomène a lieu même à la température ordinaire.

Ces deux faits indiquent que le camphre de succin ne préexiste pas à l'état libre. Au contraire il présente les mêmes propriétés que s'il était engagé dans une combinaison décomposable par les alcalis, à la façon des éthers composés.

Cette conclusion devient surtout probable en raison des faits qui seront exposés plus loin relativement à la composition et aux affinités du camphre de succin. En effet, ce corps est isomérique avec l'alcool campholique et forme avec les acides des éthers véritables : c'est sans doute un composé naturel de cet ordre qui existe dans le succin.

3° Après avoir été conduits à admettre l'existence de ce composé naturel, nous avons cherché à l'isoler par l'action des dissolvants.

(*a*) A cette fin, nous avons d'abord épuisé le succin par l'alcool à 90 centièmes à la température ordinaire, puis nous avons épuisé le résidu par l'éther.

Le premier a dissous 6,8 centièmes du poids du succin ; le second 20,8 ; il est resté 72,4 centièmes de résidu insoluble.

Les trois produits ont été distillés séparément avec de l'eau et de la potasse. Le premier seul, c'est-à-dire l'extrait alcoolique, a fourni du camphre ; l'extrait éthéré et le produit insoluble n'en ont point donné.

(*b*) Pour pousser plus loin la concentration, nous avons traité l'extrait alcoolique par l'eau qui a dissout l'acide succinique (1) à l'exclusion de la combinaison camphrée.

(*c*) Enfin, l'extrait obtenu avec l'alcool ordinaire, repris ensuite par l'alcool à 50 centièmes, lui a cédé la majeure partie de la combinaison camphrée.

(*d*) On peut concentrer encore davantage celle-ci, en

---

(1) Cet acide est mélangé avec un peu de succinate.

reprenant le dernier produit dissous par l'alcool à 50 centièmes et en l'agitant avec de l'eau et de l'éther, puis en ajoutant goutte à goutte une solution de carbonate de potasse; le poids de ce sel doit s'élever aux $\frac{2}{5}$ du poids de la matière traitée. Après ce traitement, la combinaison camphrée se retrouve concentrée dans la liqueur éthérée qui surnage.

Nous n'avons pas réussi à pousser plus loin ni à isoler la combinaison naturelle à l'état de pureté. Cependant les essais précédents n'en présentent pas moins un certain intérêt. Tout imparfaits qu'ils sont, ils concourent évidemment à établir dans le succin la préexistence d'une combinaison comparable aux éthers composés.

II. — *Propriétés du camphre de succin.*

Le camphre de succin est solide, cristallisé, semblable par la plupart de ses propriétés physiques au camphre ordinaire : même aspect, même ductilité imparfaite, même ténacité et même élasticité, même aptitude à se sublimer, etc.; cependant le camphre de succin se distingue par une odeur spéciale, pénétrante et très-persistante.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond, puis entre en ébullition. Ses vapeurs se condensent sous la forme d'un sublimé cristallin : ce sublimé se produit déjà à la température ordinaire dans les vases où l'on conserve le camphre de succin.

Voici les résultats fournis par l'analyse du camphre de succin.

Camphre employé.... $0^{gr},200$

	HO.	CO^2.
I..........	0,212	0,566
II..........	0,211	0,569
III..........	0,212	0,565
IV..........	0,212	6,571
V..........	0,213	0,569
VI..........	0,211	0,568

La moyenne de ces six analyses donne pour l'eau condensée le chiffre $0^{gr},2118$, correspondant à hydrogène 11,76 pour 100; et pour l'acide carbonique absorbé, le chiffre 0,568, correspondant à 77,5 pour 100 de carbone. D'après cela, la composition en centièmes du camphre de succin serait :

Carbone	77,5
Hydrogène	11,7
Oxygène	10,8

La composition comparée du camphre ordinaire et du camphre de Bornéo donne les nombres suivants :

Camphre ordinaire.		*Camphre de Bornéo.*	
Carbone	78,9	Carbone	77,9
Hydrogène	10,5	Hydrogène	11,7
Oxygène	10,5	Oxygène	10,4

La composition du camphre de succin est donc la même que celle du camphre de Bornéo, $C^{20} H^{18} O^2$, autrement dit *camphol* ou *alcool campholique*.

Ces deux principes ne sont cependant pas identiques, mais isomériques. En effet, le pouvoir rotatoire du camphol de Bornéo est égal à .... + 33°,4
tandis que nous avons trouvé celui du camphol de succin (1) égal à .... + 4°,1
Ce caractère, aussi bien que l'odeur, distingue également le camphol de succin de deux autres corps isomériques, savoir : le camphol artificiel, dont le pouvoir est égal à + 44°,9
et le camphol de garance.................. — 33°,4

L'isomérie de ces quatre camphols est d'autant plus remarquable, qu'ils remplissent tous quatre la fonction d'un alcool et que leur isomérie persiste dans leurs composés et dans leurs dérivés.

---

(1) En opérant avec une solution éthéro-alcoolique renfermant 1 partie de camphre pour 6 parties de dissolvant.

III. — *Combinaisons et dérivés du camphre de succin.*

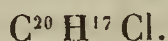
Nous avons formé le camphol chlorhydrique $C^{20}H^{17}Cl$
le camphol stéarique .... $C^{56}H^{52}O^{4}$
et l'aldéhyde campholique.................. $C^{20}H^{16}O^{2}$
au moyen du camphre de succin.

1. Le camphol stéarique s'obtient avec le camphre de succin, en soumettant cette substance à l'action de l'acide stéarique dans un tube scellé, à la température de 200°, pendant deux jours. On opère la purification en procédant exactement comme pour le camphol stéarique fourni, soit par le camphol de Bornéo, soit par le camphol artificiel (1).

Les propriétés du camphol stéarique fourni par le camphol de succin ressemblent presque de tous points à celles de ses deux isomères; sa composition est la même. Ce qui le distingue principalement, c'est qu'il reproduit le camphol générateur. En effet, en le décomposant par un hydrate alcalin, nous avons reproduit le camphol de succin avec ses propriétés, son odeur et son pouvoir rotatoire originaires. La conservation de la valeur numérique de ce pouvoir a été déterminée avec un soin tout particulier.

2. Le camphol chlorhydrique se prépare en chauffant le camphol de succin à 100° dans un tube scellé, pendant plusieurs jours, avec un excès d'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée.

Sa composition répond à la formule



$$C^{20}H^{17}Cl.$$

Ses propriétés sont semblables, à l'odeur près, à celles du chlorhydrate d'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, HCl, désigné autrefois sous le nom impropre de *camphre artificiel*. Il s'en distingue également par son pouvoir rotatoire, lequel est dirigé vers la droite et très-faible.

---

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 151.

3. Pour compléter cette étude, nous avons cru nécessaire de préparer avec le camphol de succin l'aldéhyde campholique, isomérique avec le camphre ordinaire. Dans ce dessein, nous avons pris du camphre de succin, que nous avons fait bouillir avec l'acide nitrique pendant trois quarts d'heure. On sait qu'en pareil cas le camphre de Bornéo, $C^{20}H^{18}O^2$, est transformé en camphre ordinaire, $C^{20}H^{16}O^2$.

Après cette ébullition, le camphre a été séparé par addition d'eau, lavage prolongé sur un filtre, dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau.

Nous l'avons ensuite desséché dans un petit tube jusqu'à fusion du camphre, et dissipation de toute la vapeur d'eau.

Le camphre ainsi obtenu a fourni à l'analyse les nombres suivants :

Quantités employées......... 0gr, 200

	I.	II.
Eau...............	189,5	189,5
Acide carbonique....	578	579,5

Moyenne	CO^2.............	578,5
	HO.............	189,5

correspondant à

Carbone......	157,8	ou	78,9 p. 100.
Hydrogène...	21,1	ou	10,5 »

Cette composition est exactement celle du camphre ordinaire du Japon.

Les propriétés physiques et les propriétés chimiques sont également pareilles. Nous avons vérifié particulièrement ce fait essentiel et caractéristique, que l'aldéhyde campholique préparé au moyen du camphre de succin pouvait être chauffé à 100° avec l'acide chlorhydrique sans fixer une proportion appréciable de cet acide.

Cependant le composé obtenu en oxydant le camphol de

succin n'est pas identique, mais simplement isomérique, avec le camphre des Laurinées ; en effet il s'en distingue essentiellement par son pouvoir rotatoire. Ce pouvoir a été trouvé égal à $+9^\circ$, c'est-à-dire 5 fois aussi petit que celui du camphre des Laurinées.

La formation de l'aldéhyde campholique au moyen du vrai camphre de succin donne lieu à une nouvelle remarque relativement aux deux corps distincts que l'on avait confondus jusqu'ici sous le nom de *camphre de succin*. En effet, les composés obtenus en traitant le succin, soit par la potasse, soit par l'acide nitrique, ne sont pas identiques : le premier est l'alcool campholique, tandis que le second représente l'aldéhyde correspondant.

Ce n'est pas là la remarque la plus importante à laquelle donne naissance l'étude du camphre de succin et celle de ses éthers et de ses dérivés. En effet, les faits qui viennent d'être exposés fournissent un nouvel exemple de plusieurs alcools isomériques qui conservent leur diversité dans les combinaisons isomériques au sein desquelles on peut les engager, et jusque dans les dérivés plus éloignés, mais toujours isomériques, auxquels leur oxydation peut donner naissance : cet exemple est d'autant plus caractéristique, qu'il s'applique à des composés parfaitement définis et développés dans la nature sous l'influence de la végétation.



DE LA PRODUCTION DU CHLORURE ET DU BROMURE DE CYANOGÈNE ;

PAR M. LANGLOIS.

Cette Note peut être considérée comme la continuation de celle que j'ai publiée dernièrement dans les *Annales de*

Chimie et de Physique, t. LX, et dans laquelle j'ai fait connaître l'action de l'iode sur une solution aqueuse de cyanure de potassium. Aujourd'hui je décrirai les phénomènes qu'on observe quand on fait agir sur cette même solution le chlore et le brome. Leur action est prompte, la liqueur s'échauffe rapidement, atteint bientôt 85 à 90°, prend une teinte brune, dégage des vapeurs ammonaicales, et laisse déposer une matière noire à laquelle on a attribué, peut-être un peu trop vite, toutes les propriétés du paracyanogène. Les choses ne se passent plus ainsi lorsqu'on empêche la chaleur de se développer au sein de la solution de cyanure de potassium; on y parvient aisément en entourant de glace le vase qui la renferme. Maintenue dans ces conditions de température, cette solution brunit très-faiblement; la réaction entre le chlore ou le brome et le cyanure de potassium s'y fait lentement et très-nettement. On peut la représenter par l'équation suivante :



$$2\,Cl + KCy = CyCl + KCl \quad \text{ou} \quad 2\,Br + KCy = CyBr + KBr.$$

On trouve dans cette réaction un moyen facile d'obtenir le chlorure de cyanogène gazeux et le bromure du même radical. Voici d'ailleurs comment il convient d'opérer.

Chlorure de cyanogène gazeux. — On fait dissoudre 1 partie de cyanure de potassium dans 2 parties d'eau distillée; on introduit la dissolution dans un ballon dont elle ne doit occuper que le quart environ de la capacité; l'ouverture du ballon est fermée avec un bouchon de liége percé de deux trous portant chacun un tube recourbé à angle droit. L'un de ces tubes communique avec un appareil fournissant du chlore, l'autre avec un large tube rempli de chlorure de calcium fondu, terminé par un récipient de verre en forme d'U, plongeant dans un mélange de glace et de sel marin où la température s'abaisse à 18 et même 20° au-dessous de zéro. Au début de l'opération on recouvre de glace le ballon contenant la solution de cyanure de po-

tassium, et bientôt après on y fait arriver lentement du gaz chlore préalablement lavé en le forçant à traverser l'eau que renferme un flacon de Woulf. L'action de chlore sur le cyanure de potassium se produit, dans ce cas, sans donner lieu à aucune complication; on ne voit pas se former autre chose que du chlorure de potassium et du chlorure de cyanogène. Le premier reste dans le ballon, le second se dégage, parcourt le tube à chlorure de calcium et se rend ensuite dans le récipient, où il se solidifie, en prenant l'aspect de longues et belles aiguilles incolores. Il ne passe pas de chlore dans le récipient si l'on a la précaution de ne pas en faire dégager plus qu'il n'en faut pour décomposer le cyanure de potassium. Si pourtant il s'en échappait un peu en même temps que le chlorure de cyanogène, on en débarrasserait facilement celui-ci en plaçant de la tournure de cuivre à l'entrée du tube à chlorure de calcium, comme cela a été recommandé, dans une autre circonstance, par MM. Cahours et Cloëz.

La plus grande partie du chlorure de cyanogène se dégage à la température de la glace fondante; cependant il en reste encore une quantité notable dans le ballon où ce gaz a pris naissance; elle y est sans doute retenue par le chlorure de potassium avec lequel elle paraît former une combinaison semblable à celle qui résulte de l'union de l'iodure de cyanogène avec l'iodure de potassium, et dont nous avons parlé dans le travail déjà cité au commencement de cette Note. Pour détruire cette combinaison, il suffit de remplacer la glace qui entoure le ballon, par de l'eau, chauffée seulement jusqu'à 45 ou 50°. Le chlorure de cyanogène s'échappe alors sous la forme de gaz, et s'ajoute à celui que le récipient contient. On a dû nécessairement, pendant ce dernier temps de l'opération, interrompre la communication entre le vase producteur de chlore et les autres parties de l'appareil.

Bromure de cyanogène — Le brome au contact d'une

solution concentrée de cyanure de potassium se comporte comme le chlore. La réaction est très-vive; elle donne naissance à une foule de produits quand on ne cherche pas à la modérer ou à la régulariser par un abaissement de température.

On opère dans une cornue tubulée, placée au milieu d'un bain de glace; on y verse la solution de cyanure de potassium, obtenue avec 1 partie de cyanure et 2 parties d'eau distillée; on ajoute ensuite, goutte à goutte, le brome, contenu dans un flacon autour duquel on maintient de la glace.

Chaque goutte de brome, en touchant la solution, fait entendre le bruit du fer rouge que l'on plonge dans de l'eau froide. Ce phénomène est suivi de la production de petits cristaux qui se réunissent à la surface du liquide, et y forment une couche plus ou moins épaisse. Ces cristaux paraissent provenir de l'union du bromure de cyanogène avec le bromure de potassium; la chaleur les détruit promptement. On arrête l'action du brome lorsqu'on a employé de ce corps la quantité à peu près nécessaire pour décomposer tout le cyanure de potassium. Alors on sort la cornue du bain de glace, on ferme sa tubulure avec un bouchon de verre, et on la porte dans un vase contenant de l'eau chaude, maintenue à la température de 60 à 65°. On voit bientôt se condenser dans le col de la cornue du bromure de cyanogène, représenté en même temps par des cristaux cubiques et de longues aiguilles. Du col de la cornue on le fait passer dans un flacon entouré de glace, où il se solidifie de nouveau en ne se montrant cette fois que sous la dernière forme.

La réaction entre le brome et le cyanure de potassium, déterminée dans certaines conditions, permet donc d'obtenir rapidement et abondamment le bromure de cyanogène.

LETTRE ADRESSÉE PAR M. PASTEUR AUX RÉDACTEURS des Annales de Chimie et de Physique.

Messieurs,

Permettez-moi de vous adresser quelques observations au sujet de l'important travail de MM. Perkin et Duppa inséré dans le cahier d'octobre des *Annales de Chimie et de Physique*. Tous les chimistes ont appris avec un vif intérêt le procédé à l'aide duquel MM. Perkin et Duppa sont parvenus à transformer l'acide succinique en acide tartrique. L'annonce de ce résultat me suggéra néanmoins des doutes, de même nature que ceux que j'avais eus autrefois, à l'époque où M. Dessaignes avait avancé que les acides maléique et fumarique pouvaient être transformés dans les acides aspartique et malique. En effet, l'acide succinique paraît n'avoir aucune action sur la lumière polarisée. Passer de l'acide succinique à l'acide tartrique par une réaction de laboratoire, c'était obtenir un corps actif sur la lumière polarisée à l'aide d'un corps inactif. Je ne connais pas d'exemple bien prouvé de ce fait.

Dès que j'appris, au mois de juillet dernier, que MM. Perkin et Duppa avaient annoncé que l'on pouvait faire de l'acide tartrique avec l'acide succinique, je m'empressai d'écrire à M. Perkin pour lui communiquer mes scrupules, et le prier de vouloir bien me confier une petite quantité de son acide tartrique artificiel. Dès qu'il eut reçu ma Lettre, M. Perkin mit la plus grande obligeance à m'envoyer les quelques décigrammes qui lui restaient de cet acide.

Mes prévisions se réalisèrent, mais en partie seulement. Je reconnus que l'acide tartrique dérivé de l'acide succi-

nique n'est pas l'acide tartrique ordinaire, mais bien l'acide paratartrique.

La nouveauté de ce résultat, et les réflexions qu'il suggère, seront mieux comprises si je rappelle d'abord quelques-unes des conséquences de mes recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Nous savons aujourd'hui que les groupes d'atomes qui forment les corps composés peuvent affecter, sans changer de nombre ni de nature, quatre arrangements distincts. Voici comment on peut les distribuer (1) :

Corps actifs : Groupes moléculaires
- Droits. Exemple : l'acide tartrique ordinaire.
- Gauche. Exemple : l'acide tartrique gauche.

Corps inactifs : Groupes moléculaires
- Ni droits ni gauches, *par nature*. Exemple : l'acide tartrique inactif.
- Ni droits ni gauches, *par compensation*. Exemple : l'acide paratartrique.

Ainsi, de même qu'il existe quatre acides tartriques, nous devons croire à l'existence possible de quatre acides succiniques :

L'acide succinique droit,
L'acide succinique gauche,
L'acide succinique inactif par nature,
L'acide succinique inactif par compensation ;

et toutes les fois que l'on considérera une substance chimique quelconque, et à plus forte raison une substance que l'on soupçonnera être identique avec un principe im-

(1) Biot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 306.

médiat naturel, il faudra se demander laquelle des quatre sous-espèces précédentes elle représente.

Quant aux transformations de ces isomères les uns dans les autres, voici ce que nous savons. Les actifs peuvent se transformer dans les inactifs. Avec l'acide tartrique droit, aussi bien qu'avec l'acide tartrique gauche, j'ai fait de l'acide paratartrique, et de l'acide tartrique inactif par nature. J'ai pu transformer également l'acide paratartrique en acide tartrique inactif par nature. Relativement aux transformations inverses des inactifs en actifs, nous savons seulement que le paratartrique, ou inactif par compensation, est résoluble en ses deux composants droit et gauche; mais on n'a pas réussi à transformer l'inactif par nature en inactif par compensation, ou en actif simple, droit ou gauche.

Revenons à l'acide succinique.

Maintenant que nous savons que l'acide tartrique qui en dérive n'est pas l'acide tartrique inactif (au moins exclusivement, car on va voir que ce dernier acide prend naissance dans la réaction), mais bien l'acide paratartrique, il est raisonnable de se demander si l'acide succinique est réellement inactif par nature. Ne serait-ce pas, et notamment celui qui a servi à MM. Perkin et Duppa, un corps inactif par compensation, auquel cas on comprendrait mieux sa transformation en acide paratartrique? Enfin l'on doit rechercher si l'acide succinique employé par ces chimistes ne serait pas un corps actif dont l'action sur la lumière polarisée serait très-faible et difficile à mettre en évidence.

La question pourra être singulièrement éclaircie par une découverte toute récente que vient de faire M. Simpson. Il a réussi à s'élever par des modifications successives du gaz oléfiant à l'acide succinique. On ne peut guère douter que l'acide succinique préparé de cette manière ne soit inactif par nature. Il y a lieu de se hâter de le transformer en

acide tartrique par le procédé de MM. Perkin et Duppa. Fournira-t-il également de l'acide paratartrique, ou seulement de l'acide tartrique inactif par nature? Cette recherche pourra lever bien des doutes.

Vous aurez remarqué, Messieurs, le passage de la Note de MM. Perkin et Duppa où ces chimistes signalent la production d'un acide sirupeux qui prend naissance en même temps que leur acide tartrique. Ils ajoutent, en terminant, que ce résidu sirupeux paraît être l'acide pyruvique.

Sur ma demande, M. Perkin a bien voulu m'envoyer également ce résidu sirupeux. Or j'ai reconnu qu'il renferme une proportion notable d'acide tartrique inactif par nature, acide que je n'avais rencontré jusqu'à ce jour que parmi les produits de transformation des tartrates ou paratartrates de cinchonine.

Voilà, Messieurs, une Lettre bien longue pour les personnes habituées aux considérations que j'y développe. Mais peut-être n'est-il pas inopportun d'y insister, aujourd'hui que de divers côtés surgissent des travaux pleins d'avenir, au sujet des acides tartrique, succinique et malique.

M. Kékulé (1), par exemple, vient de transformer également l'acide succinique en acide malique. Quel acide malique a-t-il obtenu?

M. Dessaignes (2) a annoncé récemment qu'il était parvenu à descendre de l'acide tartrique à l'acide malique. Quel acide malique a-t-il obtenu? Nul doute d'ailleurs que le procédé de M. Dessaignes ne s'applique avec le même succès aux quatre acides tartriques; et dès lors il faut espérer que nous serons bientôt en possession des quatre acides maliques.

---

(1) Kékulé, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 119.

(2) Dessaignes, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* t. LI, p. 372.

» Je m'empresse de mentionner ici un scrupule que j'ai toujours eu en ce qui concerne l'acide malique que j'ai appelé inactif. Est-ce bien l'acide malique inactif par nature? Ne serait-ce pas l'acide malique inactif par compensation, *le racémique malique* (1), si je puis ainsi parler? On le saura dès que les quatre acides maliques auront été obtenus.

» Vous excuserez, Messieurs, la liberté que j'ai prise, soit en vous indiquant plusieurs *desiderata* de la science, soit en vous soumettant mes doutes sur des points délicats. Ces études m'ont toujours offert tant d'intérêt, que je n'aurais laissé à personne le soin d'aborder les uns et les autres, si je n'étais tout entier dans d'autres travaux, dont la difficulté ne me laisse ni trêve ni repos. »

---

(1) Que l'on me passe cette mauvaise locution. Je regrette chaque jour davantage que nous n'ayons pas encore des dénominations univoques, applicables d'une manière générale, pour exprimer le fait de la dissymétrie moléculaire, le sens dans lequel elle s'exerce, ou son absence dans les groupes moléculaires qui constituent les corps composés.

Ce serait peut-être à moi d'oser, le premier, combler cette lacune. Mais c'est un périlleux honneur que celui de créer des mots nouveaux dans notre langue. Le mieux, semble-t-il, serait d'ajouter au nom de l'espèce type des syllabes euphoniques qui caractériseraient l'état des quatre variétés sous lesquelles on peut la rencontrer.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Par M. Adolphe WURTZ.

De l'action des affinités faibles sur l'aldéhyde; par M. Ad. Lieben (1).

On sait que l'aldéhyde est capable d'éprouver des métamorphoses très-variées sous l'influence de différents réactifs et qu'elle est susceptible de se transformer en plusieurs modifications isomériques. L'auteur a pensé qu'en raison de la facilité même avec laquelle ce corps s'altère, il était intéressant de le soumettre à l'action de substances douées d'affinités peu énergiques. Tel est l'objet du présent Mémoire.

Action de l'iodure d'éthyle sur l'aldéhyde. — Si l'on chauffe à 100° dans un tube scellé un mélange d'aldéhyde et d'iodure d'éthyle, celui-ci n'est pas altéré; mais l'aldéhyde se transforme en une modification isomérique présentant tous les caractères de la paraldéhyde. La substance qu'on obtient bout de 123° à 124°, elle possède une densité de vapeur triple de celle de l'aldéhyde, etc. L'auteur ajoute que tout porte à croire que la paraldéhyde et l'élaldéhyde sont identiques, selon l'opinion déjà exprimée par MM. Geuther et Cartmell.

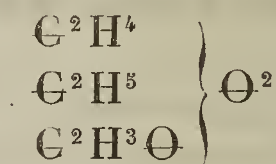
Action du cyanogène sur l'aldéhyde. — Le cyanogène gazeux est absorbé en quantité considérable par l'aldéhyde

---

(1) *Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLI, p. 649; juillet 1860.

bien refroidie. Si l'on abandonne ensuite cette solution de cyanogène dans l'aldéhyde, dans un tube scellé, à la température ordinaire, on trouve, au bout de quelque temps, l'aldéhyde convertie en paraldéhyde. Le cyanogène n'a pas subi de transformation notable.

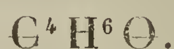
La formule



$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^5 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O^2$$

exprime, d'après M. Lieben, la constitution de la paraldéhyde ou de l'élaldéhyde, envisagée comme un éthylo-acétate du radical diatomique éthylidène C^2H^4. Ainsi, dans la série des dérivés de l'aldéhyde dans lesquels on peut admettre ce radical, l'élaldéhyde prend place entre l'acétal ou diéthylate d'éthylidène et le diacétate d'éthylidène.

Action de certaines dissolutions salines sur l'aldéhyde. — Lorsqu'on chauffe au bain marie et dans un tube scellé de l'aldéhyde avec une dissolution aqueuse et concentrée de formiate de potasse, il se forme deux couches : la couche inférieure est une dissolution de formiate de potasse inaltéré. La couche supérieure est formée d'un liquide jaune, un peu visqueux, possédant une odeur pénétrante, et qu'on ne peut distiller sans altération. La purification de ce corps a été l'objet de beaucoup de soins de la part de M. Lieben, qui a prouvé que la nouvelle substance est constituée essentiellement par un seul corps dont la composition est exprimée par la formule

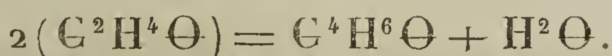


$$C^4H^6O.$$

Le corps C^4H^6O constitue un liquide incolore, neutre, plus léger que l'eau et doué d'une odeur pénétrante. Exposé à l'air, il s'épaissit. Il réduit l'oxyde d'argent; il est résinifié par la potasse et noirci par l'acide sulfurique. L'acide

nitrique l'attaque énergiquement avec dégagement de gaz et formation d'une matière résineuse. Chauffé au-dessus de 200° dans un tube scellé, il se transforme en une masse noire presque solide, que surnage une petite quantité d'eau.

Le corps C^4H^6O se forme par la soustraction de l'eau des éléments de l'aldéhyde, sous l'influence d'une dissolution de formiate de potasse. L'équation suivante rend compte de sa formation :



$$2(C^2H^4O) = C^4H^6O + H^2O.$$

Dans cette réaction le formiate de potasse peut être remplacé par l'acétate de soude ou par le sel de Seignette. L'aldéhyde seule chauffée à 100° avec de l'eau dans un tube scellé, n'éprouve aucune altération sensible. Il est donc probable que la légère alcalinité des solutions salines employées n'est point sans influence sur la réaction qui a été décrite. L'auteur se propose de continuer ces recherches en étudiant l'action que pourront exercer sur l'aldéhyde des dissolutions salines parfaitement neutres ou offrant une réaction acide.

Un examen attentif des propriétés de la substance C^4H^6O et des circonstances dans lesquelles elle se forme, conduit à penser qu'elle présente certaines relations de composition et de propriétés avec la résine-aldéhyde, et avec le corps $\left.\begin{matrix}(C^2H^3)^4\ Az \\ H\end{matrix}\right\}O$ que MM. Heintz et Wislicenus ont préparé en chauffant l'aldéhydate d'ammoniaque.

En ce qui concerne la base de MM. Heintz et Wislicenus, les relations dont il s'agit deviennent évidentes si l'on adopte la formule rationnelle $\left.\begin{matrix}C^2H^3 \\ C^2H^3\end{matrix}\right\}O$ pour le corps C^4H^6O.

En terminant, M. Lieben discute les formules rationnelles ordinairement employées pour l'aldéhyde et s'efforce de démontrer que chacune d'elles est déduite de certaines

réactions et ne peut rendre compte des autres. Il propose lui-même pour l'aldéhyde la formule rationnelle $\left.\begin{matrix}(\text{C}^2\text{H}^3)''' \\ \text{H} \\ \Theta''\end{matrix}\right\}$ qui, selon lui, peut servir à l'interprétation de toutes les réactions de l'aldéhyde. Celle-ci se présente alors comme une combinaison du radical triatomique $(\text{C}^2\text{H}^3)'''$ avec H et Θ'', combinaison appartenant au type $\left.\begin{matrix}\text{H}^3 \\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}$. En adoptant cette formule, on s'explique comment il se fait que le reste $\left.\begin{matrix}(\text{C}^2\text{H}^3)'' \\ \Theta\end{matrix}\right\}$, lorsque H se trouve remplacé, se comporte comme un radical monoatomique $(\text{C}^2\text{H}^3, \Theta'')'$ (acétyle de Gerhardt). D'un autre côté, on comprend qu'il existe une série de dérivés de l'aldéhyde où le reste $\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{H}\end{matrix}\right\}$ joue le rôle d'un radical diatomique C^2H^4 (éthylidène). Enfin on peut faire dériver de l'aldéhyde quelques substances dans lesquelles C^2H^3 fonctionne comme radical monoatomique, de même que l'allyle C^3H^5, et plusieurs autres radicaux triatomiques deviennent monoatomiques dans certaines conditions.

Sur la nature des acétones; par M. Freund (1).

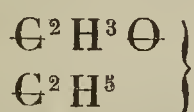
M. Freund s'est proposé de préparer artificiellement les acétones d'après une méthode générale en faisant réagir les chlorures des radicaux d'acides monobasiques sur les combinaisons métalliques des radicaux d'alcools. Il a étudié d'abord la réaction du chlorure d'acétyle sur le zinc-éthyle. Cette réaction est énergique et donne naissance à un liquide d'un rouge foncé.

---

(1) *Sitzungsberichte de k. Akad. der Wissenschaften zu Wien*. t. XXXIX, p. 845, février 1860, et t. XLI, p. 499, juin 1860.

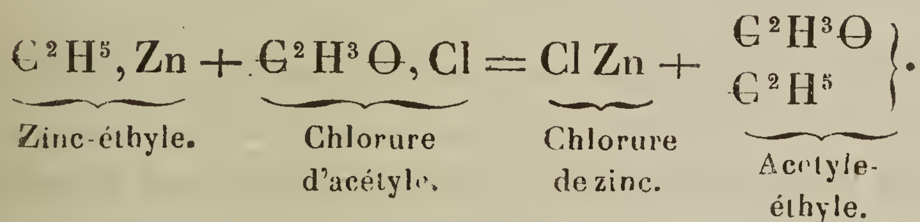
L'eau sépare de celui-ci la plus grande partie du produit qui s'est formé. En distillant la solution aqueuse et en ajoutant du chlorure de calcium au liquide distillé, on obtient une nouvelle quantité du même corps. On réunit les deux portions, on agite le liquide avec une solution faible de potasse caustique, et on enlève l'eau au moyen du chlorure de calcium. En soumettant le produit à la distillation fractionnée, on en isole un liquide qui passe de 77°,5 à 80°,5 et qui présente à peu de chose près la composition de l'acétyle-éthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$.

Pour obtenir ce corps à l'état de pureté, il convient de le traiter par une solution concentrée de bisulfite de soude, avec lequel il forme une combinaison cristalline. Celle-ci étant distillée avec une solution de carbonate de potasse, on obtient de l'acétyle-éthyle, qu'on sépare de l'eau et qu'on sèche sur le chlorure de calcium. Le produit pur bout de 77°,5 à 78° sous une pression de 737mm,8. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,529 à 121°. Ce nombre confirme la formule



$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$$

de l'acétyle-éthyle qui se forme selon l'équation suivante :



$$\underbrace{C^2H^5, Zn}_{\text{Zinc-éthyle.}} + \underbrace{C^2H^3O, Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{Cl\,Zn}_{\text{Chlorure de zinc.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}}_{\text{Acétyle-éthyle.}}.$$

En remplaçant dans l'expérience précédente le chlorure d'acétyle par le chlorure de propionyle on obtient un produit qui, lavé à la potasse, séché sur du chlorure de calcium et purifié par des distillations fractionnées, présente les propriétés et la composition de la propione ou propionyle-éthyle

$\left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$. Cette substance bout de 100° à 101°, sous une pression de 737^{mm},2. Elle n'est pas sensiblement altérée par la potasse et ne donne point de combinaison cristalline avec le bisulfite de soude. M. Freund a constaté que la propione préparée par distillation sèche du propionate de chaux ne se combine pas non plus au bisulfite de soude.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'acétyle sur le zinc-méthyle, une réaction énergique a lieu; il se dégage de l'hydrure de méthyle et on obtient une liqueur sirupeuse d'un rouge foncé. On ajoute de l'eau et on distille. Le produit distillé est formé de deux couches. La couche supérieure était en quantité trop petite pour pouvoir être analysée. La couche inférieure aqueuse, traitée par du chlorure de calcium et distillée, a donné de l'acétyle-méthyle (acétone) qu'on a séché sur du chlorure de calcium et purifié par distillation fractionnée.

Le produit pur possède les propriétés et la composition de l'acétone, qui n'est autre chose que l'acétyle-méthyle $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ CH^3 \end{matrix}\right\}$. Il bout de 55° à 56° sous une pression de 729^{mm},7. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,063 à 95°. Il est soluble dans l'eau. Avec une solution concentrée de bisulfite de soude il donne une combinaison cristalline.

L'esprit-de-bois qui avait servi à préparer l'iodure de méthyle pouvant contenir de l'acétone, l'auteur a eu soin de préparer de l'esprit-de-bois pur en décomposant l'oxalate de méthyle par la potasse. Le zinc-méthyle, préparé avec l'iodure de méthyle provenant de cet esprit-de-bois pur, a donné avec le chlorure d'acétyle des résultats identiques avec ceux qui viennent d'être indiqués.

Le chlorure de benzoyle, en réagissant sur le zinc-éthyle, donne un produit insoluble dans l'eau, bouillant à 117° en-

viron et présentant la composition du benzoyle-éthyle $\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}$. On n'a obtenu cette substance qu'en très-petite quantité.

M. Freund a examiné encore l'action du sodium sur les chlorures à radicaux d'acides monobasiques dans le but d'isoler ces radicaux oxygénés eux-mêmes. Il n'a pas réussi avec le chlorure d'acétyle. Mais en introduisant de l'amalgame de sodium dans le chlorure de butyryle, il a vu se séparer du mercure et se former une masse visqueuse renfermant du chlorure de sodium. En distillant cette masse et en traitant le résidu avec de l'eau, il a obtenu une huile qu'il a purifiée par des lavages au carbonate de soude. Par la distillation fractionnée ce produit a donné un liquide passant entre 250° et 260°, et qui présente la composition du butyryle $\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\}$. N'ayant obtenu que de très-petites quantités de cette matière, l'auteur n'a pas pu la purifier convenablement et en déterminer la véritable nature.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la réfraction atmosphérique ; par M. Kummer (1).

Lu à l'Académie des Sciences de Berlin, le 12 juillet 1860.

On n'a ordinairement considéré l'influence d'une atmosphère de densité variable sur la marche des rayons lumineux qu'en vue d'éclairer la théorie des réfractions astronomiques ou géodésiques, et par conséquent on a restreint le problème aux cas qui se présentent habituellement à la surface de notre planète. M. Kummer, en écartant ces restrictions, a obtenu quelques résultats très-intéressants, dont la démonstration n'offre aucune difficulté.

On sait que dans un milieu où l'indice de réfraction n est une fonction continue des coordonnées x, y, z, les équations différentielles de la trajectoire d'un rayon lumineux sont

$$\frac{d.n\frac{dx}{ds}}{ds} = \frac{dn}{dx},$$

$$\frac{d.n\frac{dy}{ds}}{ds} = \frac{dn}{dy},$$

(1) *Monatsberichte der Akademie zu Berlin*; année 1860, p. 405.

et

$$\frac{d.n\frac{dz}{ds}}{ds}=\frac{dn}{dz},$$

et on prouve aisément que ces trois équations se réduisent réellement à deux, l'une quelconque d'entre elles étant une conséquence des deux autres (1).

Supposons ces équations appliquées à une atmosphère planétaire disposée par couches d'égale densité concentriques avec la planète; l'indice n sera simplement fonction de la distance r du point considéré au centre de la planète, et la trajectoire sera plane. Si l'on prend le plan de cette trajectoire pour plan des x, y, la troisième équation différentielle sera satisfaite d'elle-même, et on déduira aisément des deux premières

$$yd.n\frac{dx}{ds}-xd.n\frac{dy}{ds}=0,$$

en ayant égard à la circonstance que, n étant simplement fonction de $\sqrt{x^2+y^2}$, l'expression $y\frac{dn}{dx}-x\frac{dn}{dy}$ est nulle. Développant, on obtient

$$n\left(yd.\frac{dx}{ds}-xd.\frac{dy}{ds}\right)+dn\left(y\frac{dx}{ds}-x\frac{dy}{ds}\right)=0,$$

c'est-à-dire

$$nd.\left(y\frac{dx}{ds}-x\frac{dy}{ds}\right)+\left(y\frac{dx}{ds}-x\frac{dy}{ds}\right)dn=0,$$

(1) Ces équations, qui ont la même forme que celles de l'équilibre d'un fil flexible, se déduisent, avec la plus grande facilité du principe connu qu'en vertu de la loi de la réfraction le rayon lumineux se rend d'un point à un autre dans le moindre temps possible.

ou, en posant $x\frac{dy}{ds} - y\frac{dx}{ds} = p$,

$$ndp + pdn = o,$$

dont l'intégrale est

$$np = C.$$

Si l'on passe des coordonnées rectangles aux coordonnées polaires, en faisant

$$x = r\cos\varphi, \quad y = r\sin\varphi, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2},$$

cette équation devient

$$\frac{nr^2 d\varphi}{\sqrt{r^2 + r^2 d\varphi^2}} = C,$$

d'où

$$d\varphi = \frac{C\,dr}{r\sqrt{r^2 n^2 - C^2}}.$$

Soit R le rayon de la planète, posons $r = R + v$, $R\varphi = u$. On pourra considérer u et v comme les coordonnées d'un point quelconque de la trajectoire dans un système particulier, où les abscisses u seront des arcs de grand cercle comptés à la surface de la planète, et les ordonnées v des hauteurs verticales comptées à partir de la même surface. L'équation différentielle précédente deviendra

$$du = \frac{RC\,dv}{(R+v)\sqrt{(R+v)^2 n^2 - C^2}},$$

et si l'on place l'origine des coordonnées au point où le rayon rencontre la surface de la planète, si de plus on désigne par n_0 et par i les valeurs en ce point de l'indice de réfraction et de l'angle de la trajectoire avec la direction du rayon de la planète, on aura, en remarquant que i a pour

sinus la valeur particulière de l'expression

$$\frac{du}{\sqrt{du^2 + dv^2}}$$

pour

$$u = 0, \quad v = 0,$$

$$\sin i = \frac{C}{R\, n_0}$$

ou

$$C = R\, n_0 \sin i,$$

et

$$u = \int_0^v \frac{R^2 n_0 \sin i\, dv}{(R + v)\sqrt{(R + v)^2 n^2 - R^2 n_0 \sin^2 i}}.$$

On admettra pour discuter cette expression que l'indice de réfraction, toujours plus grand que l'unité, est une fonction continue de la seule hauteur v, qui tend vers une limite finie lorsque v devient infini, et dont les deux premières dérivées ne deviennent infinies pour aucune valeur positive de v.

On supposera d'abord que pour toute valeur de v l'expression

$$V = (R + v)^2 n^2 - R^2 n_0^2 \sin^2 i$$

garde une valeur positive différente de zéro. S'il en est ainsi, on démontre aisément que l'intégrale qui donne la valeur de u, prise entre les limites 0 et ∞, conserve une valeur finie; en désignant cette valeur par c, l'équation

$$u = c$$

représente une asymptote dont la trajectoire lumineuse s'approche indéfiniment à mesure qu'elle s'écarte de la planète. Réciproquement un point situé à une très-grande distance de la planète sur la verticale dont l'équation est $u = c$, envoie à l'origine des coordonnées un rayon qui y par-

vient sous l'inclinaison i. L'excès de l'angle $\frac{c}{R}$ formé par les verticales de l'origine des coordonnées et du point $u = c$ sur l'angle i est ce qu'on appelle la *réfraction astronomique* dans le cas restreint que l'on considère ordinairement.

Supposons, au contraire, que V s'annule pour une ou plusieurs valeurs positives de v, et soit b la plus petite de ces valeurs, a la valeur de u correspondante. On aura

$$a = \int_0^b \frac{R^2 n_0 \sin i dv}{(R+v)\sqrt{V}}.$$

On a d'ailleurs, en vertu du théorème de Taylor, en désignant par $V(v)$ la valeur de V qui répond à une valeur particulière de la variable plus petite que b,

$$V(v) = V(b) - (b-v)V'(b) + \frac{(b-v)^2}{1.2} V''(\varepsilon),$$

I étant compris entre o et b. Donc si $V'(b)$ n'est pas nul en même temps que $V(b)$, c'est-à-dire si, lorsque v passe par la valeur b, V s'annule en changeant de signe, on pourra poser

$$V = (b-v)W,$$

W étant une fonction de v qui demeure finie et différente de zéro pour $v = b$. On en conclura, en appliquant les règles relatives aux intégrales définies singulières, que la valeur ci-dessus de a est finie. Au contraire, si $V'(b)$ s'annule en même temps que $V(b)$, on devra poser

$$V = (b-v)^2 W,$$

W étant une fonction de v qui ne devient pas infinie pour $v = b$, et on en conclura que la valeur de a est infinie.

Dans le premier cas, a étant fini, la trajectoire du

rayon s'élève de l'origine jusqu'au point dont les coordonnées sont a et b; comme ensuite ν ne peut dépasser la valeur b sans que $\sqrt{V}$ devienne imaginaire, on doit, lorsque cette valeur est atteinte, considérer ν comme décroissant et attribuer le signe — à $d\nu$. On détermine ainsi une seconde partie de la trajectoire, exactement symétrique de la première, qui par conséquent va rencontrer la surface de la planète au point dont l'abscisse est $2a$. Il est évident que cette marche des rayons lumineux constitue précisément le *mirage supérieur* des physiciens.

Dans le second cas, a devenant infini lorsque b tend vers la valeur finie b, la trajectoire lumineuse tourne indéfiniment autour de la planète en s'approchant du cercle asymptote dont le rayon est $R + b$.

Il est important de considérer l'influence de l'incidence i. Supposons que l'expression $(R + \nu)^2 n^2$ prenne sa plus petite valeur pour $\nu = \beta$ et déterminons la valeur particulière I de i qui réduit V à zéro pour $\nu = \beta$. Cet angle étant aigu, nous aurons

$$\sin I = \frac{(R + \beta) n_\beta}{R n_0}.$$

Il est clair que V ne pourra être nul que si i est compris entre les limites I et $\frac{\pi}{2}$. Par conséquent, tous les rayons qui à l'origine feront avec la normale un angle moindre que I, s'écarteront à l'infini de la planète en se rapprochant d'asymptotes rectilignes. Ils offriront donc simplement les phénomènes de la réfraction astronomique plus ou moins développés. Mais tous ceux dont l'incidence originaire sera plus grande que I s'élèveront seulement jusqu'à une hauteur b moindre que β et retourneront à la surface de la planète, à moins qu'ils ne tournent indéfiniment autour de cette surface, en se rapprochant d'un cercle

asymptote. En particulier, les rayons pour lesquels $i = I$ ont un cercle asymptote dont le rayon est $R + \beta$, car la valeur de V atteint son minimum pour $v = \beta$, et comme elle est nulle si on joint à cette hypothèse celle que $i = I$, il en résulte qu'on a simultanément $V = 0$, $V' = 0$.

Pour appliquer ces considérations aux diverses planètes du système solaire, on devra les supposer parfaitement sphériques et négliger la variation de la température de l'atmosphère qui dépend des coordonnées géographiques. On pourra même, dans une première approximation, négliger la variation qui dépend de la hauteur, et représenter en conséquence le rapport de la densité d'une couche atmosphérique de hauteur v à la densité de la couche superficielle par l'expression connue

$$e^{-\frac{Rv}{\lambda(R+v)}},$$

où λ désigne la hauteur d'une colonne ayant partout la même densité que la couche superficielle, qui exercerait une pression égale à celle de l'atmosphère totale. Il suit de là qu'en appelant k la puissance réfractive de la couche superficielle, on aura

$$\begin{aligned} n^2 &= 1 + ke^{-\frac{Rv}{\lambda(R+v)}}, \\ &= 1 + ke^{-\omega}, \end{aligned}$$

en faisant, pour abréger, $\omega = \frac{Rv}{\lambda(R+v)}$. On conclut de là

$$u = \int_0^v \frac{R^2\sqrt{1+k}\sin i\,dv}{(R+v)\sqrt{V}},$$

$$V = (R+v)^2\left(1+ke^{-\omega}\right) - R^2(1+k)\sin i,$$

$$V' = 2(R+v)\left(1+ke^{-\omega}\right) - \frac{R^2 k}{\lambda}e^{-\omega},$$

$$V'' = 2 + ke^{-\omega}\left[1+\left(1-\frac{R^2}{\lambda(R+v)}\right)^2\right].$$

V'' étant toujours positif, on voit que V' est croissant et ne peut s'annuler que pour une valeur unique de ν. Si V' est négatif pour $\nu = 0$, cette valeur β est positive, et réciproquement. Mais si V' est positif pour $\nu = 0$, il est aussi positif pour toute valeur positive de ν. La fonction V est donc constamment croissante et ne se réduit jamais à zéro, puisque sa valeur initiale est positive. Ainsi on n'observera que les phénomènes de la réfraction astronomique, et à parler rigoureusement, aucun point de la surface ne sera visible d'un autre point de la surface, sur tous les corps célestes pour lesquels on aura

$$V'_0 > 0,$$

c'est-à-dire

$$R < \frac{2\lambda(1+k)}{k}.$$

Tel est le cas de la Terre, pour laquelle

$$R = 6366198^{\mathrm{m}}, \quad \lambda = 7974^{\mathrm{m}}, \quad k = 0,000589,$$

et par suite

$$\frac{2\lambda(1+k)}{k} = 27092000^{\mathrm{m}}.$$

Si on a au contraire

$$R > \frac{2\lambda(1+k)}{k},$$

V' sera nul pour une valeur positive β de ν, qui se calculera numériquement sans difficulté. Soit I l'angle aigu qui réduit V à zéro, pour $\nu = \beta$, on aura

$$\sin I = \frac{(R+\beta)\sqrt{1 + ke^{-\frac{R\beta}{\lambda(R+\beta)}}}}{R\sqrt{1+k}},$$

et pour toute valeur de i comprise entre I et $\frac{\pi}{2}$ l'équation aura deux racines réelles et positives, puisque en supposant dans V $\nu = \beta$, et i compris entre I et $\frac{\pi}{2}$, V est négatif. La plus petite b de ces racines sera le maximum de hauteur où pourra s'élever un rayon dont l'incidence initiale est plus grande que I. En appelant comme plus haut $2a$ la distance de l'origine où ce rayon vient couper une seconde fois la surface du corps céleste, on voit facilement que b décroît continûment de β à zéro, et $2a$ de l'infini à zéro, si i croît de I à $\frac{\pi}{2}$. Donc en désignant par i_1, i_2, i_3,..., la série des incidences pour lesquelles $2a$ a les valeurs $R\pi$, $2R\pi$, $3R\pi$,..., ces valeurs forment une série décroissante dont le premier terme est plus ou moins voisin de $\frac{\pi}{2}$ et le dernier terme est I. Il suit de là que d'un point quelconque de la surface du corps céleste on verra cette surface tout entière, et même qu'on en verra une infinité d'images, constituant par leur ensemble une calotte concave, limitée par un cercle élevé de $\frac{\pi}{2} - \text{I}$ au-dessus de l'horizon vrai, qui sera l'horizon apparent. La première image sera comprise à l'intérieur du cercle élevé de $\frac{\pi}{2} - i_1$; la seconde formera un anneau compris entre les cercles élevés de $\frac{\pi}{2} - i_1$ et de $\frac{\pi}{2} - i_2$; et ainsi de suite. Il n'est pas besoin de faire remarquer de quelles étranges déformations ces images seront affectées; en particulier le point situé aux antipodes aura pour images successives la série des cercles limites qui viennent d'être définis.

Si l'on suppose i compris entre o et I, l'angle $\frac{c}{R}$ est toujours positif et croissant avec i. D'ailleurs, comme à la

limite I, on a simultanément $V = 0$, $V' = 0$, on voit en remontant à l'expression de $\frac{c}{R}$ que cet angle croît jusqu'à l'infini. Si l'on appelle i', i'', i''', . . ., les valeurs particulières de i qui rendent $\frac{c}{R}$ successivement égal à π, 2π, 3π, . . ., ces angles formeront une série croissante ayant pour limite I, et il est facile de voir que d'un point quelconque de la surface de la planète on verra la sphère céleste tout entière, qu'on en verra même une infinité d'images, limitées successivement par des cercles élevés au-dessus de l'horizon de $\frac{\pi}{2} - i'$, $\frac{\pi}{2} - i''$, $\frac{\pi}{2} - i'''$, . . ., $\frac{\pi}{2} - I$. Les mêmes déformations extraordinaires auront lieu que dans l'image de la surface de la planète; en particulier les images successives du nadir seront les cercles limites qui viennent d'être définis.

Enfin, il est à remarquer qu'un observateur placé en dehors de la surface de la planète doit voir d'abord une image principale circulaire de la surface *totale* de la planète, et tout autour une infinité d'images annulaires. Il voit même dans l'atmosphère de cette planète une infinité d'images de la sphère céleste. Ces deux conséquences sont faciles à apercevoir en examinant avec un peu d'attention les propriétés des trajectoires lumineuses qui viennent d'être exposées. C'est en particulier ainsi que la planète sera vue par un astronome placé sur la Terre.

Supposons que l'atmosphère de Jupiter soit de même nature que l'atmosphère terrestre. Désignons par h la hauteur d'une colonne d'air de densité égale à la densité de l'air sur la surface de la Terre qui exercerait la même pression que l'atmosphère de Jupiter, appelons λ_1 la valeur de λ relativement à la Terre, g_1 et g l'intensité de la pesanteur à la surface de la Terre et à la surface de Jupiter, δ le rapport de la densité de l'air à la surface de Jupiter à sa densité à la

surface de la Terre; il est clair qu'on aura

$$\delta = \frac{gh}{g_1 \lambda_1}.$$

Par suite, si k et k_1 sont les puissances réfractives de l'air à la surface de Jupiter et à la surface de la Terre, on aura

$$k = k_1 \frac{gh}{g_1 \lambda_1};$$

d'ailleurs, λ se rapportant à Jupiter comme λ_1 à la Terre,

$$\lambda = \frac{h}{\delta} = \lambda_1 \frac{g_1}{g};$$

donc les réfractions extraordinaires précédemment décrites auront lieu à la surface de Jupiter si l'on a

$$R > \frac{2\lambda(1 + k)}{k},$$

c'est-à-dire

$$R k_1 \frac{gh}{g_1 \lambda_1} > \frac{2 g_1}{g} \lambda_1 \left(1 + k_1 \frac{gh}{g_1 \lambda_1}\right).$$

En adoptant 10,86 pour le rapport des rayons de la Terre et de Jupiter, 338 pour le rapport de leurs masses, on trouve

$$\frac{g}{g_1} = 2,866,$$

et la condition ci-dessus se réduit à

$$h > 389^{m}.$$

Il suffirait donc que l'atmosphère de Jupiter eût la vingtième partie de la puissance de l'atmosphère terrestre.

Si on admet que les masses des deux atmosphères sont dans le même rapport que les masses des planètes respec-

tives, h sera déterminé par l'équation

$$\frac{R^2 h}{R_1^2 \lambda_1} = 338,$$

R et R_1 étant les rayons de Jupiter et de la Terre. On trouve dans cette hypothèse

$$k = 0,00484, \quad \lambda = 2782^m,$$

et

$$\beta = 11394^m, \quad I = 86^\circ 12';$$

ce qui donne 3° 48′ pour l'élévation de l'horizon apparent au-dessus de l'horizon vrai.

Il est évident que les conclusions des calculs précédents ne s'appliquent en toute rigueur qu'au cas d'une atmosphère absolument transparente. Dans la réalité on ne verra un peu distinctement à la surface de Jupiter qu'une partie de la première image de la planète et de la première image du ciel. Tout au plus le Soleil demeurera-t-il constamment visible. Quant aux images ultérieures, elles seront sans doute tellement affaiblies, que leur ensemble donnera simplement naissance à une bande bleue s'étendant des deux côtés de l'horizon apparent à une distance plus ou moins grande.

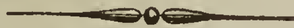


TABLE DES MATIÈRES.

Tome LXI. (3e Série.)

Pages.

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

Pl. I et II. — De la métallurgie du platine et des métaux qui l'accompagnent.

Pl. III. — Recherches sur l'action chimique de l'étincelle d'induction de l'appareil Ruhmkorff. — Sur la nature de l'étincelle d'induction de l'appareil Ruhmkorff.

Pl. IV. — Recherches sur les indices de réfraction des corps qui ne prennent l'état gazeux qu'à des températures ordinaires.

FIN DE LA TABLE DU TOME SOIXANTE ET UNIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

Recherches sur les indices de Réfraction des corps qui ne prennent l'état gazeux qu'à des températures élevées, par M. F. P. Le Roux.

